

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Armand KOSKAS

INGÉNIEUR E. N. S. I. C.

Première thèse

Étude thermodynamique de l'équilibre entre phases liquides Application au choix d'un solvant

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 14 janvier 1966 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LE GOFF	<i>Président</i>
	A. VIGNES	} <i>Examineurs</i>
	D. BALESSENT . . .	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555020_0027

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Armand KOSKAS

INGÉNIEUR E. N. S. I. C.

Première thèse

Étude thermodynamique de l'équilibre entre phases liquides Application au choix d'un solvant

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 14 janvier 1966 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LE GOFF	<i>Président</i>
	A. VIGNES	} <i>Examineurs</i>
	D. BALESDENT . . .	

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires

MM. CORNUBERT
DELSARTEMM. URION
ROUBAULT

Professeurs honoraires

MM. CROZE
RAYBAUD
LAFFITTE
LERAY
JULY
LAPORTE
EICHORN
GODEMENT
DUBREUIL
L. SCHWARTZ
DIEUDONNEMM. DE MALLEMANN
LONGCHAMON
LETORT
DODE
GAUTHIER
GOUDET
ULMER
CORNUBERT
CHAPELLE
GUERIN
WAHL

Maîtres de conférences honoraires

M. LIENHART

M. PIERRET

Professeurs

MM. URION
DELSARTE
ROUBAULT
CAPELLE
VEILLET
BARRIOL
BIZETTE
GUILLIEN
GIBERT
LEGRAS
BOLFA
NICLAUSE
FAIVRE
AUBRY
DUVAL
COPPENS
FRUHLING
SUHNER
NILLY
LE GUFF
CHAPON
HEROLD
SCHWARTZ B.Chimie biologique
Analyse supérieure
Géologie
Mécanique rationnelle
Biologie animale
Chimie théorique
Physique
Electronique
Chimie physique
Mécanique rationnelle
Minéralogie
Chimie
Physique appliquée
Chimie minérale
Chimie
Radiogéologie
Physique
Physique expérimentale
Géologie
Génie chimique
Chimie biologique
Chimie minérale indus-
trielle
Exploitation minièreMM. GAYET
* MALAPRADE
HADNI
BUNVALET
MANGENOT
* KERN
* BASTICK
DUCHAUFOR
NEEL
GARNIER
* WEPPE
BERNARD
* CHAMPIER
* REGNIER
* GAY
* WERNER
* CONDE
STEFHAN
EYMARD
LEVISALLES
MANGENOT
Mme HERVE
* GOSSEPhysiologie
Chimie
Physique
Mécanique appliquée
Botanique
Minéralogie
Chimie
Pédologie
Chimie organique industrielle
Agronomie
Minéralogie appliquée
Géologie appliquée
Physique
Physico-chimie
Chimie biologique
Botanique
Zoologie
Zoologie
Calcul différentiel et intégral
Chimie organique
Botanique
Méthodes mathématiques de la
physique
Mécanique physique

* Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de conférences

MM. ROCCI
VUILLAUME
Mme BASTICK
GUDEFIN
HORN
FRENTZ
AUROUZE
MARI
LAFON
FELDEN
FLECHONGéologie
Psychophysiologie
Chimie M. P. C. (Epinal)
Physique
Physique propédeutique
Biologie animale
Géologie
Chimie (I. S. I. N.)
Physique (I. S. I. N.)
Physique théorique et
nucléaire
Physique M. P. C.MM. VIGNES
Mle HUET
DEVOT
BLAZY
BALESDENT
JANOT
JACQUIN
CACHAN
MARTIN
MAINARDMétallurgie
Mathématiques S. P. C. N.
Physique du solide
Minéralogie appliquée (E. N. S. G.)
Thermodynamique chimie
appliquée
Physique M. P. C. (Epinal)
Pédologie et chimie agricole
Entomologie appliquée
(E. N. S. A.)
Chimie M. P. C.
Physique M. G. P.N... Probabilités et statistiques
N... Mécanique (I. S. I. N.)
N... Mathématiques
N... Mécanique expérimentale
N... Génie chimiqueN... Mathématiques M. P. C.
N... Mathématiques S. P. C. N.
N... Mécanique des fluides (I. S. I. N.)
N... Mathématiques appliquées
N... Physiologie animale

A MA MERE.

Je remercie M. le professeur P. LE GOFF qui m'a permis d'entreprendre cette étude et en a guidé le déroulement ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également M. J. DURANDET de tous ses conseils et de son bienveillant appui, et assure toutes les personnes qui m'ont aidé, et en particulier MM. H. RENON et J. VIGNES de ma sincère reconnaissance.

De même, je tiens à associer à ces remerciements l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE qui m'a permis d'effectuer ce travail dans ses laboratoires et m'a fourni les moyens matériels de le faire.

SOMMAIRE

	<u>Page</u>
- <u>TABLEAU DES NOTATIONS ET ABBREVIATIONS</u>	3
- <u>INTRODUCTION</u>	6
- <u>ETUDE THERMODYNAMIQUE</u>	8
- <u>ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES</u>	37
- <u>APPLICATION AUX SYSTEMES TERNAIRES</u>	75
- <u>ETUDE EXPERIMENTALE</u>	119
- <u>CONCLUSION GENERALE</u>	136
- <u>ANNEXES</u>	
1 - Calcul de $\Delta \underline{S}_E$, $\Delta \underline{v}_E$, $\Delta \underline{H}_E$ et $\frac{\partial \log}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}$	
2 - Signification géométrique de l'égalité des potentiels chimiques dans un système binaire	
3 - Relations critiques : cas du système binaire	
4 - Relations critiques : cas du système ternaire	
5 - L'équation de REDLICH et KISTER	
6 - Calcul de B(1) et C(1) à partir de la donnée des solubilités binaires mutuelles - Exemple	
7 - Solubilité des hydrocarbures dans l'eau	
8 - Solubilité de l'eau dans les hydrocarbures	

- 9 - Hypothèse de régularité pour les mélanges hydrocarbures - solvant.
Application aux mélanges NC7 - MCH - Aniline et NC7 - C_6H_{12} - Aniline
Tableau des paramètres de solubilité calculés
- 10 - Calcul en retour du paramètre de solubilité du solvant en phase
- hydrocarbure et en phase aniline
- 11 - Nouvelle méthode de prévision des solubilités binaires. Cas des
mélanges : furfurol - n-paraffines et furfurol - isoparaffines
- 12 - Méthode de calcul des lignes d'équilibre - Exemple d'application
- 13 - Courbes isovolumes
- 14 - Bilan matière pour le système NC7 - C_6H_{12} - Aniline $T = 0^\circ C$
- 15 - Tableau des résultats expérimentaux exprimés en fractions molaires
- 16 - Reproduction des chromatogrammes. Calcul d'erreur
- 17 - Reproduction des diagrammes triangulaires ouverts
- 18 - Tableau des résultats du calcul de la prévision des équilibres
liquide - liquide ternaires pour les systèmes ouverts
- 19 - Tableau des résultats du calcul de la prévision des équilibres
liquide - liquide ternaires pour les systèmes fermés

Ces annexes ne sont pas incluses dans la présente thèse. Elles sont publiées par ailleurs sous la forme d'un rapport (Référence Institut Français du Pétrole 13 585 décembre 1966, "Etude thermodynamique de l'équilibre entre phases liquides. Application au choix d'un solvant". Documents annexes de la thèse présentée par M. KOSKAS à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy) que l'on pourra consulter soit à l'Université de Nancy, soit au Centre de Documentation de l'Institut Français du Pétrole, ou encore demander à la Société des Editions TECHNIP, 7, rue Nélaton 75-PARIS XV^e, qui pourra en envisager la reproduction.

TABLE DES NOTATIONS

A_{ij}	Constantes de VAN LAAR
$A(I, J)$	Activité du constituant I dans la phase J
$P(I), C(I), D(I)$	Constantes binaires de REDLICH et KISTER
F	Energie libre d'HELMHOLTZ
G	Enthalpie libre de GIBBS
$\Delta G_M, \Delta G_M, \Delta G_F$	Enthalpie libre de mélange, enthalpie libre molaire de mélange, enthalpie libre molaire d'excès
H	Enthalpie
$\Delta H_M, \Delta H_S$	Enthalpie de mélange, enthalpie de dissolution
K	Constante ternaire de REDLICH et KISTER
N	Nombre entier, nombre total de moles
P	Pression totale
Q	Fonction thermodynamique d'excès : égale à $\frac{\Delta G_E}{2,303 RT}$;
dQ	Quantité de chaleur échangée
$S, \frac{S}{n}$	Entropie, entropie molaire
$\Delta S_M, \Delta S_M, \Delta S_F$	Entropie de mélange, entropie molaire de mélange, entropie molaire d'excès
T	Température absolue
U	Energie interne
$V, v(I)$	Volume total d'un système ; volume molaire d'un composé
$X(I, J)$	Fraction molaire du constituant I dans la phase J
$Y(I, J)$	Quantité caractéristique de la sélectivité

Lettres grecques

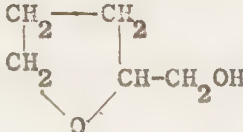
$\gamma(I, J)$	Coefficient d'activité du constituant I dans la phase J
$\log \gamma(I)$	Logarithme du coefficient d'activité à dilution infinie
δ	Paramètre de solubilité
δ_E	Paramètre de solubilité du corps E dans la phase solvant

δ_E^H	Paramètre de solubilité du corps E dans la phase hydrocarbure
$\Delta\delta, (\Delta\delta)^E, (\Delta\delta)^H$	Différence des paramètres de solubilité dans une solution régulière en phase solvant ; en phase hydrocarbure
ϕ_1	Fraction volumique
$\mu(I)$	Potentiel chimique du constituant I
$\beta = \text{BETA}$	Coefficient de sélectivité
ε	Valeur arbitraire fixant le degré de précision des procédés de calcul par itération

Signification des barres, exposants, indices

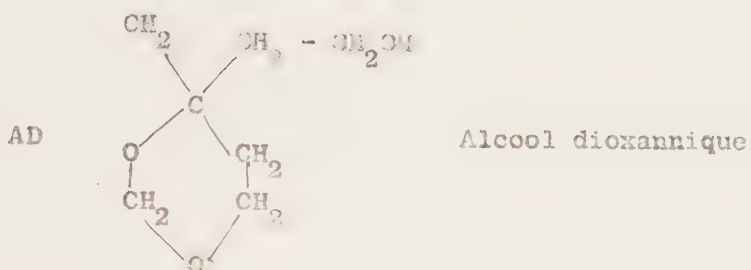
$\bar{P}_1 = \frac{R}{\sum N_1}$	Valeur molaire d'une propriété extensive R par mole de solution
$\bar{P}_1 = \left(\frac{\partial R}{\partial N_1} \right)_{N_j \neq 1}$	Valeur molaire partielle d'une propriété extensive R
$\mu_1^{\#}(T)$	Potentiel chimique du constituant I pur à T considéré et P = 1 atmosphère
$\mu_1^{\circ}(T, P)$	Potentiel chimique du constituant I pur à T et P considérées
c	en indice, relatif aux phases critiques
E	en indice, " " grandeurs d'excès
M	en indice, " " " de mélange
I	en indice, " au constituant I = 1 à 3
J	en indice, " à la phase J = 1 à 2

Table des abréviations et formules des composés chimiques

NC7	C_7H_{16}	Heptane normal
MCH	$C_6H_{11}-CH_3$	Méthylcyclohexane
	C_6H_{12}	Cyclohexane
	C_6H_6	Benzène
APE	$C_6H_5-CH_2-CH_2OH$	Alcool phényléthylique
ATHF		Alcool tetrahydrofurfurilique

ETG $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ Ethyl triéthylène glycol

DPG $\text{CH}_3 - \text{CH OH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH OH} - \text{CH}_3$ Dipropylène glycol



MEK $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ Méthyl éthylcétone

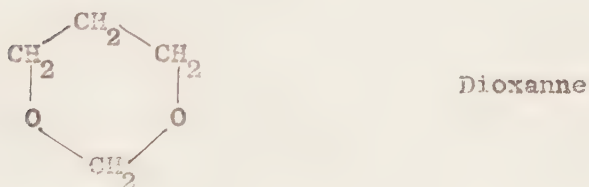
DMSO $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}} - \text{CH}_3$ Diméthyl sulfoxyde

DESO $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ Diéthyl sulfoxyde

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$ Aniline

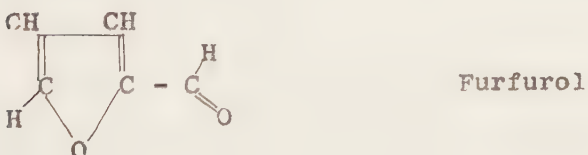
$\text{CHCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ 112 Trichloroéthane

CHCl_3 Chloroforme



CH_3NO_2 Nitrométhane

C_3OH $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ n Propanol



1 - INTRODUCTION

Pour effectuer une séparation donnée et mettre au point un procédé d'extraction, nous devons apporter une solution aux deux problèmes suivants :

- trouver l'agent de séparation qui convient le mieux et évaluer la qualité de la purification ;
- déterminer les conditions opératoires optimales.

De nombreux procédés de séparation font intervenir au moins une phase liquide. Il est donc intéressant de prévoir le comportement d'un solvant dans un mélange donné, c'est-à-dire l'équilibre au sein du mélange total ainsi formé.

Le but de ce travail est précisément d'étudier la prévision des équilibres entre phases liquides et trouve une application dans deux domaines très différents :

- en extraction par solvant, distillation extractive et azéotropique pour classer et sélectionner les solvants à mettre en oeuvre ;
- pour calculer des colonnes et des extracteurs (nombre d'étages, dimensions de appareils) lors de la mise au point et du développement des procédés.

La prévision rigoureuse des équilibres en phase liquide est rendue d'autant plus difficile que les théories de l'état liquide sont actuellement insuffisantes pour rendre compte des phénomènes. Nous disposons néanmoins d'autres théories moins générales dont la plus utile est celle de SCATCHARD - HILDEBRAND et d'expressions algébriques (comportant un certain nombre de constantes empiriques) permettant par des méthodes mathématiques d'interpolation d'utiliser un minimum de données expérimentales et de prévoir quantitativement les résultats à attendre dans des conditions opératoires données.

Nous avons, dans ce travail, retenu :

- la théorie de SCATCHARD - HILDEBRAND qui est d'un usage très commode puisqu'elle ne fait intervenir que des données physiques sur les corps purs ;
- et les équations empiriques de REDLICH et KISTER dont le choix est justifié par le fait qu'elles sont faciles à manier et qu'elles sont principalement utilisées dans l'étude des équilibres liquide - vapeur (d'où l'intérêt d'étendre leur domaine d'application aux équilibres liquide - liquide).

Nous avons étudié en premier lieu le comportement des mélanges binaires en les comparant successivement à des solutions idéales, des solutions régulières puis à des solutions réelles. Dans certains cas, nous avons assimilé les solutions à des solutions régulières dans certaines zones de concentrations et appliqué pour d'autres concentrations l'équation de REDLICH et KISTER caractérisant les solutions réelles.

Ceci nous a permis d'établir des méthodes de prévision donnant la composition des phases en équilibre à partir d'un minimum de données expérimentales faciles à obtenir. Ensuite nous avons abordé le problème de la prévision des diagrammes d'équilibre ternaire entre deux phases liquides en nous appuyant sur les résultats de l'étude des systèmes binaires.

B - ETUDE THERMODYNAMIQUE

1 - RAPPEL

2 - CLASSIFICATION DES SOLUTIONS

- α) Solutions idéales
- β) Solutions réelles
- γ) Solutions régulières
- δ) Solutions athermiques

Tableau récapitulatif

3 - CONDITION DE L'EQUILIBRE ENTRE PLUSIEURS PHASES

- α) Considérations sur la stabilité d'une phase
- β) Applications au cas de systèmes binaire et ternaire et formules au point critique
 - 1 - Cas du binaire
 - 2 - Cas du ternaire

4 - DEVELOPPEMENTS EMPIRIQUES - COMPARAISON

- a) Développement de WOHL
 - 1 - VAN LAAR
 - 2 - MARGULES
- b) Développement de REDLICH et KISTER
- c) Evolution des paramètres de REDLICH et KISTER en fonction de la température

1 - RAPPEL

Les fonctions thermodynamiques considérées sont U - H - S - G - F respectivement énergie interne, enthalpie, entropie, enthalpie libre de GIBBS et énergie libre.

Ces fonctions sont liées par les équations :

$$H = U + PV \quad B \text{ I-I}$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$
$$= U + PV - TS \quad \text{B I-3}$$

L'on va porter une attention particulière à la fonction G attachée aux variables T et P

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_k) \quad \text{B I-4}$$

n_I représente le nombre de moles du composant I
 n_k " " " " " " " " K

soit en différentiant la relation précédente

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^{i=k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i \quad \text{B I-5}$$

Les deux premières lois de la thermodynamique conduisent à l'express

$$dG = -S dT + V dP \quad \text{B I-6}$$

Donc, si l'on considère une transformation infinitésimale et réversible où les compositions et les quantités ne varient pas, alors la relation B I-5 s'écrit

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP$$

d'où en comparant avec B I-6, il vient

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad \text{B I-7}$$

et l'on pose

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad \text{B I-8}$$

μ_i est le potentiel chimique du constituant i.

La relation B I-5 prend alors la forme générale que nous retiendrons

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \text{B I-9}$$

à T et P constantes, on démontre que G est une fonction homogène par rapport aux nombres de moles

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_k \mu_k = \sum \mu_i n_i \quad \text{B I-10}$$

et si l'on se rapporte à 1 mole

$$\underline{G} = \frac{G}{n} = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 + \dots + x_k \mu_k = \sum \mu_i x_i \quad \text{B I-11}$$

Relation de GIBBS - DUHEM

En différentiant B I-10 à T et P constantes, et en comparant avec B I-9, on en déduit :

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{à T et P constantes} \quad \text{B I-12}$$

Cette dernière équation peut être explicitée en termes d'activité ou de coefficient d'activité.

2 - CLASSIFICATION DES SOLUTIONS

a) Solutions idéales

- Les solutions idéales sont formées à partir de leurs constituants purs sans variation de volume, et avec une chaleur de mélange nulle

$$\Delta V_H = \Delta H_H = 0 \quad \text{B 2-1}$$

ce qui exprime que les molécules ont des dimensions et des propriétés semblables, et que les actions intermoléculaires entre les divers constituants sont identiques à celles des constituants pris isolément.

- Les résultats de la thermodynamique statistique conduisent aux résultats suivants, appliqués à un mélange binaire I-2

$$\left. \begin{aligned} \bar{S}_2 - S_2^0 &= -R \ln x_2 \\ \bar{S}_1 - S_1^0 &= -R \ln x_1 \end{aligned} \right\} \quad \text{B 2-2}$$

où $\bar{S}_2$ et $\bar{S}_1$ représentent l'entropie molaire partielle respectivement des constituants 2 et 1 dans la solution, où S_2^0 et S_1^0 représentent l'entropie des constituants 2 et 1 purs.

Si l'on désigne par S l'entropie totale du mélange de n moles, l'on a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \bar{S}_2 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \bar{S}_1$$

avec $n = n_1 + n_2$

Si l'on considère une mole de mélange, il vient

$$\frac{S}{n} = \underline{S} = x_1 \bar{S}_1 + x_2 \bar{S}_2 = x_1 S_1^0 + x_2 S_2^0 - R \sum x_i \ln x_i$$

et si l'on introduit la grandeur molaire de mélange $\Delta \underline{S}_M$

$$\Delta \underline{S}_M = \underline{S} - \underline{S}_0$$

il vient

$$\Delta \underline{S}_M = -R \sum x_i \ln x_i \quad \text{B 2-3}$$

Les relations B 2-2 expriment que l'augmentation de l'entropie pour le constituant 2 par exemple correspond à la diminution de probabilité x_2 qu'une molécule de la solution soit une molécule x_2 , ou encore que l'introduction d'un constituant dans l'autre accroît le désordre de configuration.

$$\Delta \underline{G}_M = RT \sum x_i \ln x_i \quad \text{B 2-4}$$

puisque

$$\Delta \underline{H}_M = 0$$

Les potentiels chimiques des corps dissous dans une solution parfaite peuvent se mettre sous l'une des formes

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad \text{B 2-5}$$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad \text{B 2-6}$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique du constituant i pur à T et P considérées

μ_i^* est le potentiel chimique du constituant i pur à $P=1$ atmosphère et T considérée.

β) Solutions réelles

Elles sont formées de molécules dissemblables et les interactions désorganisent la répartition spatiale des molécules. Nous introduirons pour ce type de solution, en plus des grandeurs thermodynamiques précédemment rencontrées, des grandeurs d'excès.

On appelle grandeur d'excès, la différence entre :

- la grandeur de mélange relative à la solution réelle envisagée,
- la grandeur de mélange qui caractérise une solution parfaite, dans les mêmes conditions (T, P, et x_i).

On peut écrire d'après B I-II

$$\underline{G} = \sum_i x_i \mu_i$$

Pour ce type de solution, le potentiel chimique μ_i se met sous la forme

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i$$

où $\mu_i^0(T, P)$ a la même signification que précédemment.

a_i est l'activité du constituant i. Il est relié à la fraction molaire x_i par la relation

$$a_i = \gamma_i x_i$$

B 2-7

γ_i représente le coefficient d'activité.

Donc $\underline{G}$ peut encore s'écrire

$$\underline{G} = \sum_i x_i \mu_i^0(T, P) + RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i$$

et en introduisant la grandeur molaire de mélange $\Delta \underline{G}_H$

$$\Delta \underline{G}_H = \underline{G} - \underline{G}_0 = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i$$

B 2-8

Pour une solution idéale $\gamma_i = 1$ à toutes les concentrations et l'on retrouve la relation B 2 - 4

$$\Delta G_M^{ideal} = RT \sum x_i \ln x_i$$

d'où

$$\Delta G_E = \Delta G_M - \Delta G_M^{ideal} = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad \text{B 2 - 9}$$

A partir de ΔG_E , on atteint aisément ΔS_E , ΔH_E et ΔV_E (voir annexe I)

- Calcul du logarithme du coefficient d'activité

On introduit à présent la fonction variation d'enthalpie libre d'excès relative à l'ensemble des n moles que comporte le mélange

$$\Delta G_E = n \Delta \underline{G}_E = RT \sum n_i \ln \gamma_i = RT \sum n_i \mu_{iE} \quad \text{B 2 - 10}$$

avec $\mu_{iE} = RT \ln \gamma_i \quad \text{B 2 - 11}$

μ_{iE} désigne le potentiel chimique d'excès du constituant i présent dans la solution.

En différentiant B 2 - 10 par rapport à n_i , nous obtenons (d'après PRIGOGINE (1))

$$\frac{\partial \Delta G_E}{\partial n_i} = \frac{\partial n \Delta \underline{G}_E}{\partial n_i} = \Delta \underline{G}_E + n \frac{\partial \Delta \underline{G}_E}{\partial n_i}$$

$$\frac{\partial \Delta G_E}{\partial n_i} = \mu_{iE} + RT \sum n_j \frac{\partial \mu_{jE}}{\partial n_i}$$

Or si l'on tient compte de la relation de GIBBS DUHEM exprimée en termes de potentiels chimiques

$$\sum_{j=1}^n n_j \frac{\partial \mu_j}{\partial n_j} = 0 \quad \text{à T et P constantes}$$

on obtient :

$$\mu_{iE} = RT \ln \gamma_i = \Delta G_E + n \frac{\partial \Delta G_E}{\partial n_i}$$

Enfin si l'on passe de $\frac{\partial \Delta G_E}{\partial n_i}$ à $\frac{\partial \Delta G_E}{\partial x_i}$ (voir annexe I), on peut écrire

$$RT \ln \gamma_i = \Delta G_E + \frac{\partial \Delta G_E}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^l x_k \frac{\partial \Delta G_E}{\partial x_k} \text{ à T et P constantes} \quad \text{B 2-12}$$

Cette relation nous servira de base pour la détermination des conditions à l'équilibre.

8) Solutions régulières

Des solutions correspondant à des mélanges de corps non polaires, dont les molécules sont assez symétriques et compactes, et ne donnent pas lieu à des associations, peuvent être considérées comme régulières sauf au voisinage immédiat du point critique liquide-liquide.

Entrent dans la classe des solutions régulières :

- les mélanges d'hydrocarbures saturés, mercaptans désulfurés
- les mélanges liquides avec hydrogène actif mais pas de groupements donneurs
- toutes les solutions ne comportant ni électrolytes, ni liquides associés (liaison hydrogène)
- les mélanges de paraffines, d'oléfines, de naphtènes, et dans certains cas d'aromatiques. Cette classification est rapportée par TREJAL (5).

Les hypothèses de départ sont les suivantes :

- 1 - La solution se formera à partir des constituants purs avec une chaleur de mélange non nulle ;
- 2 - l'agitation thermique provoquera un désordre maximum, ce qui assurera une entropie de mélange maximum, identique à l'entropie de mélange d'une solution idéale.

Ainsi pour un mélange binaire dont les constituants 1 et 2 ont des volumes assez voisins, des considérations théoriques (3 et 4) concernant :

- la nature des forces intermoléculaires (force de dispersion de LONDON)
- le choix d'une fonction de distribution radiale des molécules

conduisent aux résultats suivants :

$$\Delta \bar{S}_E = 0$$

soit pour le constituant 2 :

$$\bar{S}_2 - S_2^0 = -R \ln x_2$$

$$\text{et} \quad \bar{H}_2 - H_2^0 = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{B 2 - 14}$$

$$\text{avec} \quad \delta_i = \left(\frac{\Delta EV_i}{V_i} \right)^{1/2} \quad \text{B 2 - 15}$$

$$\phi_i = \frac{V_i x_i}{\sum V_i x_i}$$

δ_i , ΔEV_i , V_i et ϕ_i désignent respectivement le paramètre de solubilité, l'énergie molaire de vaporisation, le volume molaire et la fraction volumique du constituant i - HILDEBRAND (3,4), TETYPAL (5), GUINOT (6), EDMINSTER (7) donnent des tables de paramètres de solubilité.

En combinant B 1 - 3 et B 2 - 8, on peut écrire :

$$\bar{G}_2 - G_2^0 = RT \ln a_2 = (\bar{H}_2 - H_2^0) - T (\bar{S}_2 - S_2^0) \quad \text{B 2 - 16}$$

et pour une solution régulière

$$\ln a_2 = \ln x_2 + \frac{V_2}{RT} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{B 2 - 17}$$

soit :

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2}{RT} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{B 2 - 18}$$

Notons que si $\Delta \delta = \delta_1 - \delta_2 = 0$, nous sommes en présence d'une solution idéale. L'écart à l'idéalité augmente d'autant plus que $\Delta \delta$ devient important.

La relation B 2 - 18 formulée par HILDEBRAND permet de calculer les γ de chacun des composants à partir des propriétés physiques des corps purs.

Dans le cas où les constituants du mélange ont des volumes molaires différents, la variation d'entropie lors du mélange n'est plus idéale et FLORY et HUGGINS (24) déduisent, à partir de considérations théoriques, l'expression plus élaborée suivante :

$$\bar{S}_2 - S_2^0 = -R \left[\ln \phi_2 - \phi_1 \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) \right] \quad \text{B 2 - 19}$$

ϕ_1 et ϕ_2 désignent les fractions volumiques des constituants 1 et 2. On voit donc que si le rapport $\frac{V_2}{V_1}$ tend vers 1, on retrouve une variation d'entropie idéale.

Compte tenu de B 2 - 19, l'expression de B 2 - 18 s'écrira finalement :

$$\ln a_2 = \ln \phi_2 + \phi_1 \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{V_2}{RT} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{B 2 - 20}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \phi_1 \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{V_2}{RT} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{B 2 - 21}$$

En particulier, considérons une solution infiniment diluée en le constituant 2

$$x_2 \rightarrow 0 \text{ et } x_1 \rightarrow 1$$

B 2 - 20 et B 2 - 21 s'écrivent, si l'on désigne par a_2^∞ et γ_2^∞ l'activité et le coefficient d'activité du constituant 2 à dilution infinie :

$$\ln a_2^\infty = \ln \frac{V_2}{V_1} x_2 + \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{V_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

d'où :

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln \frac{V_2}{V_1} + \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{V_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{B 2 - 22}$$

Cette relation nous servira de point de départ de la prévision des équilibres binaires.

5) Solutions athermiques

Les dimensions des molécules sont très différentes ; il apparaît alors des configurations supplémentaires ; la distribution des molécules est modifiée, ce qui explique une entropie d'excès qui peut être considérable. Néanmoins, il n'y a pas de chaleur de mélange

$$\text{donc } \Delta H_{\text{Excès}} = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta G_{\text{Excès}} = -T \Delta S_{\text{Excès}}$$

Ce type de solution est rencontré dans des solutions de macromolécule dans des solvants polaires de faible poids moléculaire.

Nous rassemblons dans le tableau N° I :

- les divers types de solutions qu'on peut rencontrer,
- les expressions des grandeurs thermodynamiques de mélange et d'excès.

TABLEAU N° I

	ΔV_M	ΔH_M	ΔS_M	ΔS_E	ΔG_M	$\Delta G_{Excès}$	μ	Exemple
Solution idéale	0	0	$-R \sum x_i \ln x_i$	0	$RT \sum x_i \ln x_i$	0	$\mu(T)+RT \ln x_i$	- Solutions très diluées - Mélanges d'hydrocarbures saturés
Solution réelle	$RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T$	$-RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p$	$-R \sum x_i \ln x_i + \Delta S_E$	$= -\frac{\partial}{\partial T} (\Delta G_E)$ $= -\frac{\partial}{\partial T} (RT \sum x_i \ln \gamma_i)$	$RT \sum x_i \ln \gamma_i$	$RT \sum x_i \ln \gamma_i$	$\mu(T)+RT \ln \gamma_i$ avec $\gamma_i = f(\Delta G_E, \frac{\partial \Delta G_E}{\partial x_i})$	- Solutions d'électrolytes - Solutions associées ou susceptibles de l'être eau-glycol, amines, acides alcools, cétones, aldéhydes, esters, etc...
Solution régulière	0	$\Delta H_M = \sum x_i \Delta H_{iM}$ et $\Delta H_{iM} = \bar{H}_i - H_i^0 = V_i \sum_j (\delta_i - \delta_j)^2$	$-R \sum x_i \ln x_i$	0 sauf si les volumes des constituants sont très différents	$RT \sum x_i \ln x_i + \Delta G_E$	Le terme d'excès est dû à la chaleur de mélange $\Delta G_E = \Delta H_M$	$\mu(T)+RT \ln \gamma_i$ avec $RT \ln \gamma_i = V_i (\sum_j \delta_j^2 - \delta_i^2)$ $\sum_j x_j \delta_j^2$	Mélanges comportant paraffines - oléfines - paraffines - naphthènes et éventuellement aromatiques
Solution athermique	0	0	$\Delta S_{idéal} + \Delta S_{excès}$	est due aux différences de forme et de volume des divers constituants	$\Delta G_{idéal} + \Delta G_{excès}$	$\Delta G_E = -T \Delta S_E$	$\mu(T)+RT \ln \gamma_i$ $\ln \gamma_i = f(\Delta G_E, \frac{\partial \Delta G_E}{\partial x_i})$	Solutions de polymères

3 - CONDITION DE L'EQUILIBRE ENTRE PLUSIEURS PHASES

α) Considérations sur la stabilité d'une phase

Considérons un système fermé susceptible de subir une perturbation : nous allons examiner dans quelles conditions il est stable. Le deuxième principe dit que l'entropie d'un système peut varier pour deux raisons et deux raisons seulement (PRIGOGINE (3)).

① - Apport d'entropie $d_e S$ venant du monde extérieur

$$d_e S = \frac{dQ}{T}$$

où dQ est l'énergie échangée entre le système et le monde extérieur.

② - Création d'entropie $d_i S$ au sein du système

$$d_i S = \frac{d'Q}{T}$$

où $d'Q$ est l'énergie relative aux transformations irréversibles qui se passent à l'intérieur du système. On a donc $d'Q > 0$

L'accroissement global d'entropie est donc

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{dQ}{T} + \frac{d'Q}{T}$$

En particulier, si le système est isolé, $d_e S = 0$

$$dS = d_i S > 0$$

D'une façon générale un système dans lequel l'équilibre mécanique et l'équilibre thermique se trouvent établis sera stable par rapport à la perturbation, si au cours de la transformation, la production d'entropie est négative ou nulle.

$$d_i S = \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

B 3 - 2

Le premier principe relie la variation d'énergie interne dU d'un système qui reçoit, au cours de la transformation, la chaleur dQ et le travail $d\zeta = - p dV$

$$dU = dQ - p dV$$

ou en exprimant $dQ = T dS - d'Q$

$$dU + p dV = T dS - d'Q$$

Si l'on introduit la fonction G enthalpie libre

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = - S dT + V dP - d'Q$$

Soit pour des transformations à T et P constantes

$$dG = - d'Q$$

La condition B 3 - 2 s'écrit donc

$$dG \geq 0$$

B 3 - 3

qui est la condition de non-évolution d'un système.

Cette dernière relation va nous conduire aux conditions de coexistence d'un système à plusieurs phases, et aux relations critiques dans le cas de systèmes binaires et ternaires.

A T et P constantes, $dG = \sum \mu_i dn_i$

$$\text{si } dG = \sum \mu_i dn_i = 0$$

alors le système est en équilibre. Supposons qu'il soit constitué de 3 phases et de c constituants, on peut écrire

$$\sum_{i=1}^c dn_i = 0 \quad (\text{système isolé})$$

$$\sum_{i=1}^c \mu_i dn_i = 0$$

d'où la condition nécessaire et suffisante d'équilibre de ce système

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \dots \mu_i^c \quad (i = 1, 2 \dots c)$$

B 3 - 4

En annexe 2, l'on montrera que dans le cas d'un mélange binaire, la condition B 3 - 4 a une signification géométrique très simple : la fonction G enthalpie libre molaire admet en b et c (points représentatifs des phases en équilibre) une tangente commune (figure Ib, page 28).

Nous verrons plus loin que lorsque $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} > 0$ (concavité de la courbe dirigée vers le haut) le système binaire à une phase cessera d'être stable, et se décomposera alors en deux nouvelles phases pour lesquelles la relation B 3-4 sera vérifiée pour chaque constituant.

Notons enfin que comme le signale PRIGOGINE (I) "les conditions qui doivent être réalisées pour l'apparition d'un changement de phase restent un problème important mais non résolu de la physique théorique ; de plus, la

thermodynamique seule ne peut

- ni nous indiquer s'il doit exister des régions où coexistent des phases en équilibre ;
- s'il en existe, quel est leur nombre".

β) Applications au cas de systèmes binaire et ternaire et formules au point critique

① - Cas du binaire

Considérons un système (G, x) homogène, isolé, à T et P constantes

G désigne la fonction enthalpie libre molaire

n " le nombre de moles total du mélange binaire

x " la fraction molaire de l'un des constituants.

Ce système est susceptible au cours d'une perturbation de donner deux phases. On démontre en annexe (3) de cette thèse - que la frontière de stabilité séparant zones stables et zones instables est déterminée par la courbe

$$\frac{d^2 G}{dx^2} = 0$$

B 3 - 5

- que si l'on se place au point critique,

on vérifie le couple de relation

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{d^2 G}{dx^2} \right)_{x=x_c} &= 0 \\ \left(\frac{d^3 G}{dx^3} \right)_{x=x_c} &= 0 \\ \left(\frac{d^4 G}{dx^4} \right)_{x=x_c} &> 0 \end{aligned} \right\}$$

B 3 - 6

- Interprétation géométrique

La figure 1a, page 28, montre que le système est stable pour toutes les valeurs de x puisque

$\frac{d^2 G}{dx^2} > 0$: la concavité de la courbe $G(x)$ est constamment tournée

vers le haut.

Sur la figure 1b, page 28, on voit que le système peut réduire son énergie en se séparant en deux phases en équilibre représentées par b et c, points de contact d'une droite bitangente à la courbe $G(x)$. Les zones Mb et cS sont stables et la zone bPRQc est instable. Un mélange de composition x_0 se décompose en deux phases en équilibre représentées par b et c, son enthalpie libre étant ramenée sur la tangente commune (Annexe 2).

A mesure que l'on se rapproche de la température critique de dissolution, la fonction G s'aplatit, et b et c tendent l'un vers l'autre. En particulier, au point critique de dissolution, ils sont confondus en d figure 1c, page 28 nous avons encore la relation

$$\left(\frac{d^2 G}{dx^2} \right)_{x=x_c} = 0 \text{ et}$$

$$\left(\frac{d^3 G}{dx^3} \right)_{x=x_c} = 0, \text{ ce qui exprime que la tangente au point critique doit}$$

être d'un même côté de la courbe.

② - Cas du ternaire

Les conditions sont les mêmes que précédemment (système homogène isolé, T et P constantes). Le système est défini par

- G enthalpie libre du mélange
- n nombre de moles du mélange
- x_1 et x_2 : les fractions molaires des constituants 1 et 2 qui sont variables indépendantes

Nous avons démontré (annexe 4) que la frontière de stabilité de ce système est constituée par la courbe

$$\xi = \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \right)^2 = 0$$

B 3 - 7

Supposons à présent que le système de départ (G, x_1, x_2) soit constitué par le point critique. En ce point, une variation infinitésimale des propriétés d'état provoque l'apparition ou la disparition d'une phase ; ce qui montre que le point critique est sur la frontière de stabilité B 3 - 7.

Nous avons retrouvé la condition B 3 - 7 et la deuxième relation critique en raisonnant différemment : la condition B 3 - 7 exprime analytiquement qu'au point critique le contact entre le plan tangent et la surface G est d'ordre 2, c'est-à-dire, que le trinôme en Δx_1 que l'on retrouve dans le développement du second ordre de ΔG (voir annexe 4)

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} (\Delta x_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \Delta x_1 \Delta x_2 + \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} (\Delta x_2)^2$$

a un discriminant nul. La racine commune est alors égale à

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} = - \frac{\frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2}}{\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}}$$

B 3 - 8

Pour avoir la deuxième relation au point critique, il suffit d'exprimer qu'en ce point la surface doit être du même côté par rapport au plan tangent ; ce qui annule la dérivée d'ordre 3 de développement de ΔG

$$\eta = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial \underline{G}}{\partial x_2} \Delta x_2 \right)^{(3)}$$

et en utilisant les règles de dérivation symbolique

$$\eta = \frac{\partial^3 \underline{G}}{\partial x_1^3} (\Delta x_1)^3 + 3 \frac{\partial^3 \underline{G}}{\partial x_1^2 \partial x_2} (\Delta x_1)^2 \Delta x_2 + 3 \frac{\partial^3 \underline{G}}{\partial x_1 \partial x_2^2} \Delta x_1 (\Delta x_2)^2 + \frac{\partial^3 \underline{G}}{\partial x_2^3} (\Delta x_2)^3 \quad \text{B 3 - 9}$$

$\eta = 0$ au point $\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}$ défini par B 3 - 8 d'où la condition

$$\eta = - \frac{\partial^3 \underline{G}}{\partial x_1^3} \left(\frac{\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1 \partial x_2}}{\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1^2}} \right)^3 + 3 \frac{\partial^3 \underline{G}}{(\partial x_1)^2 \partial x_2} \left(\frac{\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1 \partial x_2}}{\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1^2}} \right)^2 - 3 \frac{\partial^3 \underline{G}}{\partial x_1 (\partial x_2)^2} \left(\frac{\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1 \partial x_2}}{\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1^2}} \right) + \frac{\partial^3 \underline{G}}{\partial x_2^3} \quad \text{B 3 - I}$$

Cette relation peut se mettre après transformation dans la forme

$$\eta = \frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x_2} - \frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1 \partial x_2} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x_1} = 0$$

B 3 - I

Les relations B 3 - 7 et B 3 - II sont dites relations critiques.

-Interprétation géométrique

Le constituant C de notre mélange ternaire A - B - C est totalement miscible avec A et B, A et B étant partiellement miscibles.

L'isotherme de miscibilité dans le plan A - B - C est le lieu des points de contact de la surface G avec les plans bitangents à cette surface.

La courbe du type b' P' c' est le lieu des points d'inflexion de la fonction G. Elle sépare les zones stables et métastables des zones instables et constitue la frontière de stabilité.

Comme nous l'avons montré pour les mélanges binaires, le point a représentatif d'un mélange ternaire donne lieu à une séparation de phases dont les compositions sont figurées en b et c.

On voit sur la figure 2 que lorsqu'on s'approche du point critique P' la surface s'aplatit. Au point critique nous sommes sur la courbe b' P' c' et aussi sur la courbe b P' c, lieu des points de contact de la surface G avec les plans bitangents à cette surface.

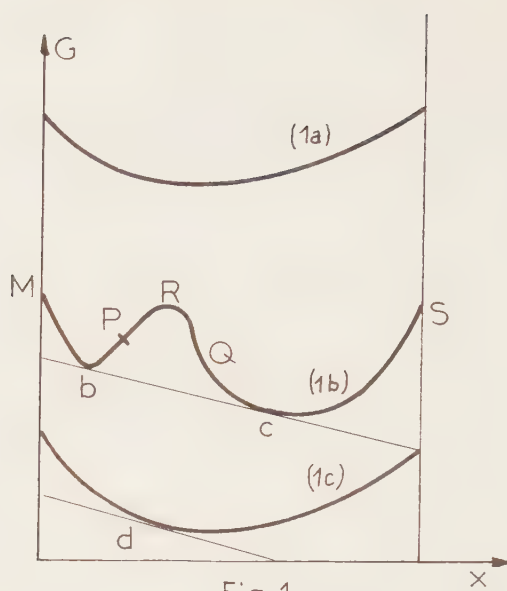


Fig. 1.

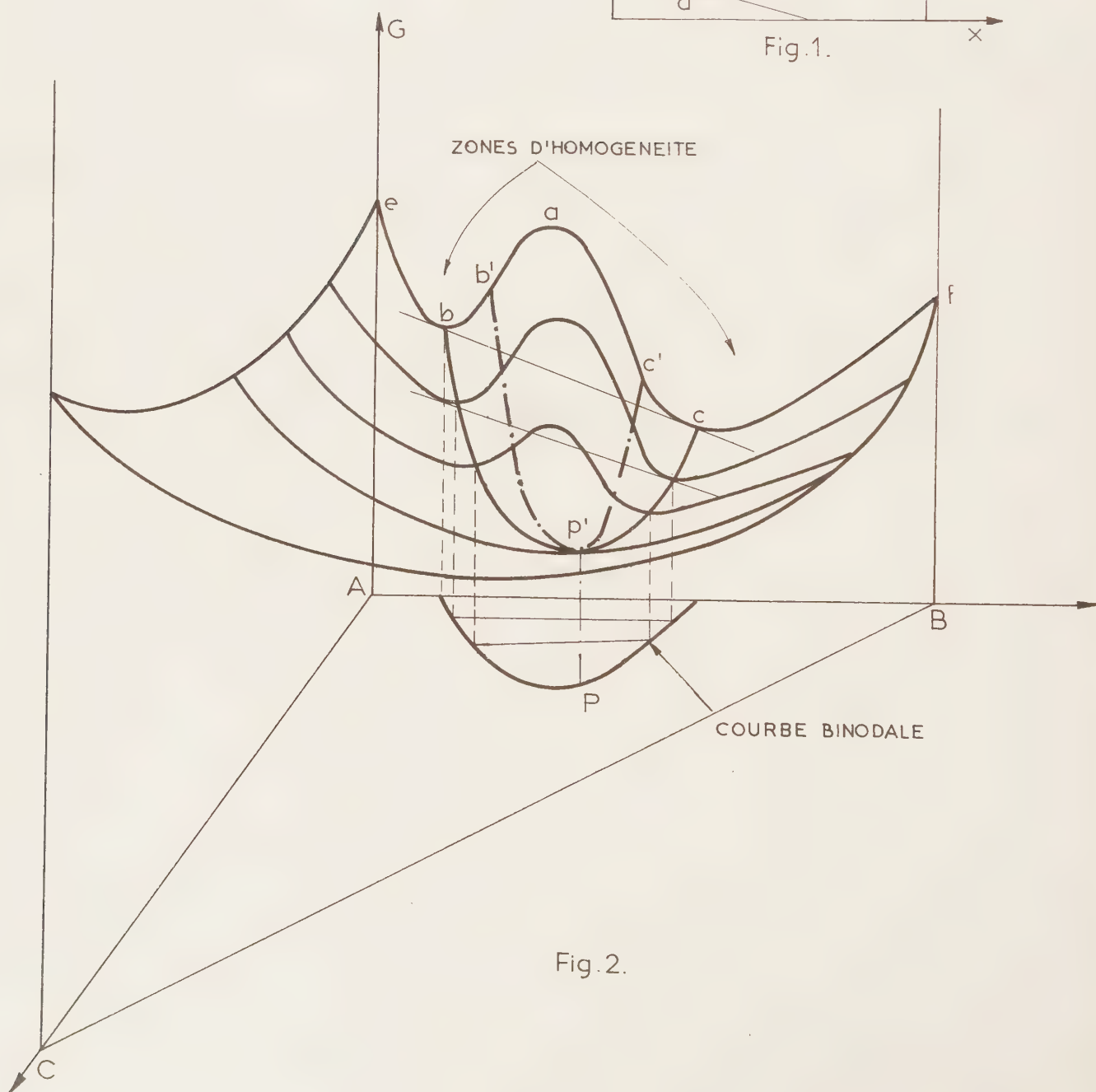


Fig. 2.

4 - DEVELOPPEMENTS EMPIRIQUES - COMPARAISON

La fonction thermodynamique et le paramètre caractérisant la non-idéalité de la solution sont respectivement :

$\Delta \underline{G}_E$ variation d'enthalpie libre molaire d'excès,

γ_i coefficient d'activité du constituant.

$$\Delta \underline{G}_E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$$

On fait souvent apparaître, pour plus de commodité la fonction Q telle que

$$Q = \frac{\Delta \underline{G}_E}{2,303 RT} = \sum x_i \log \gamma_i \quad \text{B 4 - I}$$

Les γ_i sont tels qu'ils vérifient l'équation de GIBBS DUHEM

$$\sum x_i d \log \gamma_i = 0 \quad \text{B 4 - 2}$$

L'intégration de cette dernière équation conduit à divers développements dont nous distinguerons deux groupes. L'un proposé par WOHL (9) et conduisant aux relations de VAN LAAR, MARGULES et SCATCHARD, l'autre proposé par REDLICH et KISTER (10).

a) Développement de WOHL

$$Q = \left(\sum_i q_i x_i \right) \left(\sum_{ij} z_i z_j a_{ij} + \sum_{ijk} z_i z_j z_k a_{ijk} + \dots \right) \quad \text{B 4 - 3}$$

avec $z_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_i x_i}$ où q_i , a_{ij} , a_{ijk} sont respectivement des coefficients et des constantes empiriques attachées au produit $x_i x_j$ ou $x_i x_j x_k$

Par un réarrangement de toutes ces constantes on arrive aux relations de :

1 - VAN LAAR

$$\text{binaire : } \log \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}}{A_{21}} \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad \text{B 4 - 4}$$

$$\text{ternaire : } \log \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12} \left(\frac{A_{21}}{A_{12}}\right)^2 + x_3^2 A_{13} \left(\frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2 + x_2 x_3 \frac{A_{21}}{A_{12}} \frac{A_{31}}{A_{13}} \left(A_{12} + A_{13} - A_{32} \frac{A_{13}}{A_{31}}\right)}{\left(x_1 + x_2 \frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3 \frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2} \quad \text{B 4 - 5}$$

$\log \gamma_2$ et $\log \gamma_3$ s'obtiennent par permutations circulaires sur les indices.

Il est à remarquer que :

- les 6 paramètres A_{ij} sont des constantes du développement binaire et qu'elles sont liées par la relation

$$\frac{A_{32}}{A_{23}} = \frac{A_{31}}{A_{13}} \cdot \frac{A_{12}}{A_{21}} \quad \text{B 4 - 6}$$

ce qui limite leur application.

- chacun des coefficients A_{ij} a une signification particulière.

$$\text{Ainsi } A_{12} = \log \gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \log \gamma_1 \quad \text{quand } \begin{cases} x_3 = 0 \\ x_2 \text{ tend vers } 0 \end{cases} \quad \text{B 4 - 7}$$

$\log \gamma_1^\infty$ est la valeur du coefficient d'activité du constituant 1 à dilution infinie, c'est-à-dire lorsque x_2 et x_3 tendent vers 0

- les relations de VAN LAAR ternaires peuvent comporter des constantes ternaires

Les coefficients A_{ij} sont calculés à partir des mélanges binaires et sont indépendants les uns des autres.

C est un coefficient qui peut être introduit pour tenir compte des effets ternaires.

A noter que :

1° - on aurait pu écrire des relations ternaires en partant des équations binaires B 4 - 9

2° - la formule B 4 - 10 de MARGULES est plus générale que celle de VAN LAAR car elle n'a pas de conditions restrictives entre les coefficients (II)

b) Développement de REDLICH et KISTER

à T et P constantes, REDLICH et KISTER admettent pour la fonction Q un développement en série comportant un nombre de constantes suffisant pour corréler les données.

- Ainsi pour un binaire I - 2, la fonction Q s'écrit

$$Q_{12} = x_1 x_2 \left[B(I) + C(I) (x_1 - x_2) + D(I) (x_1 - x_2)^2 \right] \quad \text{B 4 - 11}$$

On écrit les constantes de REDLICH et KISTER sous la forme B(I), C(I), D(I) pour

- simplifier l'écriture
- utiliser le même langage que sur ordinateur.

ce qui nous conduit aux formules suivantes pour les $\log \gamma$

$$\log \gamma_1 = x_2^2 \left[B(I) + C(I) (-x_2 + 3x_1) + D(I) (x_1 - x_2) (5x_1 - x_2) \right]$$

$$\log \gamma_2 = x_1^2 \left[B(I) + C(I) (x_1 - 3x_2) + D(I) (x_2 - x_1) (5x_2 - x_1) \right]$$

B 4 - 12

- Pour un mélange ternaire 1 - 2 - 3 la fonction Q prend la forme

$$Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} + x_1 x_2 x_3 [K + K(1) x_1 + K(2) x_2 + K(3) x_3] \quad B 4 - 13$$

où Q_{12} est donné par B 4 - II et

Q_{23} et Q_{31} se déduisent par permutations circulaires sur les indices.

$B(1), C(1), D(1)$
 $B(2), C(2), D(2)$ } sont des constantes binaires, parce qu'elles interviennent
 $B(3), C(3), D(3)$ }
 généralement par leurs valeurs dans les mélanges binaires, respectivement 1 - 2, 2 - 3, 3 - 1.

K, K(1), K(2), K(3) sont des constantes ternaires.

En appliquant les formules B 2-12, on obtient les expressions pour les coefficients d'activité.

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 = & B(1) x_2 (1-x_1) - B(2) x_2 x_3 + B(3) (1-x_1) x_3 \quad B 4 - 14 \\ & + C(1) x_2 [2x_1 (1-x_1+x_2) - x_2] + C(2) 2x_2 x_3 (x_3-x_2) + C(3) x_3 [2x_1 (x_1-x_3-1) + x_3] \\ & + D(1) x_2 (x_1-x_2) [3x_1 (1-x_1+x_2) - x_2] - D(2) 3x_2 x_3 (x_3-x_2)^2 + D(3) x_3 (x_3-x_1) [3x_1 (x_1-x_3-1) + x_3] \\ & + K x_2 x_3 (1-2x_1) + K(2) x_1 x_2 x_3 (2-3x_1) + K(2) x_2^2 x_3 (1-3x_1) + K(3) x_2 x_3^2 (1-3x_1) \end{aligned}$$

$\log \gamma_2$ et $\log \gamma_3$ sont obtenus par permutations circulaires. De plus, dans tous les calculs qui vont suivre, nous ne retiendrons que les constantes binaires B, C, D et la constante ternaire K.

En annexe V, on a montré que :

- les paramètres B(1), C(1), D(1) prennent, comme le souligne REDLICH (10), des valeurs différentes suivant le type de solutions :

$B(I) = C(I) = D(I) = 0$ pour une solution idéale

$B(I) \neq 0$ $C(I) = D(I) = 0$ pour des mélanges à faible interaction

$B(I) \neq 0$ $C(I) \neq 0$ $D(I) = 0$ pour des mélanges ne présentant pas des phénomènes d'association

$B(I) \neq 0$ $C(I) \neq 0$ $D(I) \neq 0$ pour des solutions assez fortement associées

- la détermination de ces paramètres peut se faire par voie graphique ou par la méthode des moindres carrés appliquée à la fonction $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$. En particulier on voit sur les relations B 4 - 12 que

$$\left. \begin{array}{l} \text{quand } x_1 \rightarrow 0 \text{ et } x_2 \rightarrow 1 \quad \log \gamma_1 \rightarrow \log \gamma_1^\infty = B(I) - C(I) + D(I) \\ \text{quand } x_2 \rightarrow 0 \text{ et } x_1 \rightarrow 1 \quad \log \gamma_2 \rightarrow \log \gamma_2^\infty = B(I) + C(I) + D(I) \end{array} \right\} \quad \text{B 4 - 12}$$

où $\log \gamma_1^\infty$ et $\log \gamma_2^\infty$ désignent les coefficients d'activité des constituants 1 et 2 à dilution infinie.

- les coefficients $B(I)$, $C(I)$, $D(I)$ ont, comme l'ont montré PRAUSNITZ et SHAM (13), une influence particulière :

$B(I)$ est le terme dont dépend la symétrie de $G_E(x)$

$C(I)$ a tendance à déplacer le maximum de cette courbe

$D(I)$ tend à déformer la courbe $G_E(x)$ mais symétriquement

- comme le fait remarquer BOBERG (8), en ne retenant que les constantes binaires $B(I)$, $C(I)$, il est possible de représenter un grand nombre d'isothermes de solubilité (ouvert et fermé).
- la différence avec le développement de MARGULES, qui se présente aussi comme un développement en série, repose sur la signification et le mode d'obtention de ces constantes.

Le choix des équations de REDLICH et KISTER est justifié par le fait que ces équations

- permettent de représenter correctement les diagrammes d'équilibre liquide - liquide ternaire

- sont faciles à traiter mathématiquement et d'une grande souplesse d'emploi
- sont très largement utilisées avec succès, pour représenter des équilibres liquide vapeur.

Il paraît donc particulièrement intéressant d'étudier l'application de ces équations à la représentation des équilibres liquide - liquide, d'autant plus que cette voie n'a pas été suivie par d'autres, en dehors des travaux de BOBERG (9) et SCHUBERTH (12) à ce sujet.

c) Evolution des paramètres de REDLICH et KISTER en fonction de la température

Nous rappelons en annexe 1 de cette thèse que le logarithme du coefficient d'activité varie avec la température suivant la loi

$$\frac{\partial \log \gamma_1}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{S1}}{2,303 R} \quad \text{B 4 - 16}$$

avec $\Delta H_{S1} = \bar{H}_1 - H_1^0$

où $\bar{H}_1$ désigne l'enthalpie molaire partielle du constituant 1 dans le mélange
1 - 2

" H_1^0 désigne l'enthalpie molaire partielle du constituant 1 pur à la même température

" ΔH_{S1} désigne l'enthalpie molaire partielle de dissolution du constituant 1.

De même pour le constituant 2, on pourra écrire :

$$\frac{\partial \log \gamma_2}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{S2}}{2,303 R} \quad \text{B 4 - 17}$$

où ΔH_{S2} représente l'enthalpie molaire partielle de dissolution du constituant 2.

Considérons à présent des solutions infiniment diluées en le composé
La relation B 4 - 16 s'écrit donc

$$\frac{\partial \log \gamma_1^\infty}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta H_{S1}^\infty}{2.303 R} \quad \text{B 4 - 16}$$

où $\log \gamma_1^\infty$ désigne le coefficient d'activité du constituant 1 à dilution infinie
et ΔH_{S1}^∞ " la chaleur molaire partielle de dissolution du constituant 1
à dilution infinie.

Nous verrons, dans l'étude expérimentale, comment nous emploierons ces
relations pour prévoir les équilibres à différentes températures.

C - ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES

I - SOLUTIONS COMPOSEES DE DEUX CORPS ENTIEREMENT MISCIBLES

- 1) Solutions idéales
- 2) Solutions régulières
- 3) Solutions réelles
 - a) on dispose de l'équilibre liquide - vapeur
 - α) isotherme
 - β) isotherme à plusieurs températures
 - b) données de PIEROTTI, DEAL et DERR

Tableau N° 2

Figures N° 4 et 5

II - SOLUTIONS COMPOSEES DE DEUX CORPS 1 - 2 TRES PEU MISCIBLES OU PARTIELLEMENT MISCIBLES

SYSTEMES D'EQUATIONS A L'EQUILIBRE

III - PREVISION DES SOLUBILITES BINAIRES (calcul de $x(1,1)$ et $x(1,2)$) A UNE TEMPERATURE DONNEE

Cas d'une solution composée de deux corps très peu miscibles

- 1) Solubilité des hydrocarbures dans l'eau
 - a) Détermination expérimentale du δ_E^s
 - b) Résultats du calcul
 - c) Justification
 - d) Détermination de la solubilité des hydrocarbures dans l'eau

Tableau N° 3

2) Solubilité de l'eau dans les hydrocarbures

- a) Détermination expérimentale de δ_E^H
- b) Résultats du calcul
- c) Détermination de la solubilité de l'eau dans les hydrocarbures

Tableau N° 4

IV - PREVISION DES SOLUBILITES BINAIRES : Solutions composées de deux corps partiellement miscibles

Influence de la température

- 1 - Détermination des paramètres B et C de REDLICH et KISTER par extrapolation des valeurs de B et C à d'autres températures
 - a) Systèmes empruntés à la littérature
 - extrapolations dans les zones à 2 phases liquide
 - extrapolations dans les zones à 1 phase liquide
 - b) Notre travail expérimental

Figures N° 6 - 7 - 8 et 9

- 2 - Détermination des paramètres B et C à partir des paramètres de solubilité
 - a) Hypothèses de départ
 - b) Critiques et avantages
 - c) Résultats
 - d) Méthode proposée

Figures N° 10 et 11

Tableau N° 5

V - CONCLUSION GENERALE DE L'ETUDE SUR LES BINAIRES

Pour décrire le comportement de systèmes binaires, il y a lieu de distinguer :

- les solutions composées de deux corps entièrement miscibles,
- les solutions composées de deux corps partiellement ou très peu miscibles.

Nous admettrons que l'équation de REDLICH et KISTER représente la solution liquide, quel que soit le degré de miscibilité des composants du mélange.

Nous calculerons donc les valeurs des constantes B, C et éventuellement D (dans le cas d'une forte association au sein du mélange) à partir :

- soit des propriétés des corps purs ; ceci est applicable lorsque les solutions sont idéales ou régulières,
- soit de données expérimentales, lorsque les solutions considérées ne sont ni idéales ni régulières.

Ces données seront nécessaires aux calculs de prévision des équilibres des mélanges ternaires et de plus, dans le cas de mélanges binaires immiscibles, nous proposons une méthode pour calculer la composition des phases en équilibre.

I - SOLUTIONS COMPOSEES DE DEUX CORPS ENTIEREMENT MISCIBLES

1 - Solutions idéales

Les exemples étudiés sont : N Heptane(1) - Méthyl cyclohexane(2) ; N Heptane(1) - Cyclohexane(2) ; Benzène(1) - Pyridine(2) ; Méthyl éthylcétone(1) - Acétone(2).

Nous avons considéré ces mélanges comme des solutions idéales car :

- les propriétés chimiques et physiques des constituants sont semblables (c'est le cas pour les deux premiers mélanges cités),
- les diagrammes d'équilibre liquide vapeur montrent que les coefficients d'activité sont très voisins de 1 sur toute la gamme de concentration (cas des mélanges : Benzène - Pyridine (48) et Méthyl éthylcétone - Acétone (26) donc

$$B(1) = C(1) = D(1) = 0$$

2 - Solutions régulières

Parmi les mélanges ternaires que nous avons étudiés, nous avons considéré les solutions binaires suivantes : Benzène(1) - Heptane(2), Benzène(1) - Dioxane(2), Benzène(1) - Pyridine(2) comme étant des solutions régulières.

Nous avons calculé les $\log \gamma_1^\infty$ à dilution infinie selon les formules B 2 - 22, ce qui permet de calculer facilement (voir tableau suivant) les constantes B et C. Nous négligeons la constante D.

	B(1)	C(1)	Température °C
Benzène(1) - Heptane(2)	0,2031	0,0541	25
Benzène(1) - Dioxane(2)	0,0464	0,0087	25

3 - Solutions réelles

Divers cas sont à considérer :

a) On dispose de l'équilibre liquide vapeur isotherme

α) Les données de l'équilibre liquide vapeur sont disponibles à la température désirée

Ces données nous permettent de déterminer les paramètres B, C, D de REDLICH et KISTER par la méthode des moindres carrés appliquée à la fonction $\log \gamma$.

On trouvera, sur le tableau N° 2 page 43, les valeurs des paramètres B, C et D pour des mélanges binaires que nous retrouverons plus loin. A titre d'exemple, nous avons représenté sur les figures 4 et 5, pages 44 et 45, pour les mélanges Acétone - Eau, Eau - Dioxane, les courbes $P(x)$ et $P(y)$ où P, x et y désignent respectivement la pression à l'équilibre, la fraction molaire en phase liquide et la fraction molaire en phase vapeur pour l'un des constituants. Comme on peut le voir, l'accord entre la courbe calculée et la courbe expérimentale est excellent. Nous n'avons pas représenté, pour le mélange Acétone - Eau, les courbes calculées à partir des 3 paramètres B(1), C(1), D(1) car l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est important. Nous avons d'ailleurs constaté ce fait sur un grand nombre d'exemples, de sorte que les équations de REDLICH à deux paramètres B et C semblent représenter le mieux l'équilibre liquide vapeur.

β) Dans de nombreux cas, on dispose de données isothermes à d'autres températures

Il suffira alors d'extrapoler à partir des résultats obtenus pour les températures disponibles. Ainsi donc, comme on peut le voir sur le tableau N° 2 page 43, on a calculé, pour les mélanges D.M.S.O. - Benzène, Eau - Ethanol et Benzène - Heptane, les paramètres B et C à la température ordinaire, à partir des résultats obtenus à d'autres températures ; on a ainsi porté, comme nous l'avons indiqué en B 4 - 19 et B 4 - 20, les quantités B - C et B + C en fonction de $\frac{1}{T}$.

b) A défaut de l'équilibre liquide - vapeur complet, on se sert des coefficients d'activité à dilution infinie du soluté dans le solvant, et du solvant dans le soluté, pour un couple soluté solvant. Ces coefficients sont donnés par les tables de PIEROTTI, DEAL et DERR (14) établies à partir de l'équilibre isotherme liquide - vapeur pour les faibles concentrations d'un constituant dans l'autre.

Ainsi donc, nous avons déterminé (voir Tableau N° 2, page 43) les paramètres B et C pour les mélanges Eau - Méthyl éthylcétone et Acétone - Heptane à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

TABLEAU N° I I

MELANGES ETUDIES	Référence bibliographique	Température °C	B(1)	C(1)	
Acétone(1) - Eau(2)	15	25	0,7571	- 0,0749	
Dioxane(1) - Eau(2)	19	25	0,6957	0,0546	Données expérimentales
Benzène(1) - Propanol(2)	30	40	0,7215	0,2246	(équilibre liquide - vapeur isotherme)
Acétone(1) - Chloroforme(2)	40	25	- 0,316	0,075	à la température voulue
Dioxane(1) - Benzène(2)	41	25	0,2381	0,0197	
Eau - Propanol	30	25	0,8334	+ 0,2881	
		30	0,6253	0,8949	Données expérimentales
		100 °F	0,822	0,2830	
Eau - Ethanol	17	50	0,5427	- 0,1631	
		60	0,5447	- 0,1523	(équilibre liquide - vapeur
	Calcul par extrapolation	25	0,538	- 0,192	
Eau - Pyridine	20	30	0,3645	- 0,0472	
		50	0,5737	0,4048	isotherme)
	Calcul par extrapolation	60	0,5585	0,5515	
D.M.S.O. (1) - Benzène(2)	22	90	0,5186	0,1017	
		70	0,5156	- 0,0992	nécessitant une extrapolation
	Calcul par extrapolation	20	0,5953	- 0,1027	
Benzène(1) - Heptane(2)	30	80	0,1406	0,0272	
		60	0,1891	0,0812	avec la température
	Calcul par extrapolation	25	0,285	- 0,19	
Acétone(1) - Heptane(2)	14	25	0,828	- 0,01	Calcul à partir des tables
Eau(1) - Méthyl éthylcétone(2)	14	25	0,988	0,221	de PIEROTTI, DEAL et DERR

P mmHg

Fig. 4.

44

EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

$T = 25^{\circ}\text{C}$

acétone(1) eau(2)

○ POINTS EXPERIMENTAUX

— COURBE CALCULEE $B_{12} = 0,7571$ $C_{12} = 0,0749$

200

100

0

0,1

0,2

0,3

0,4

0,5

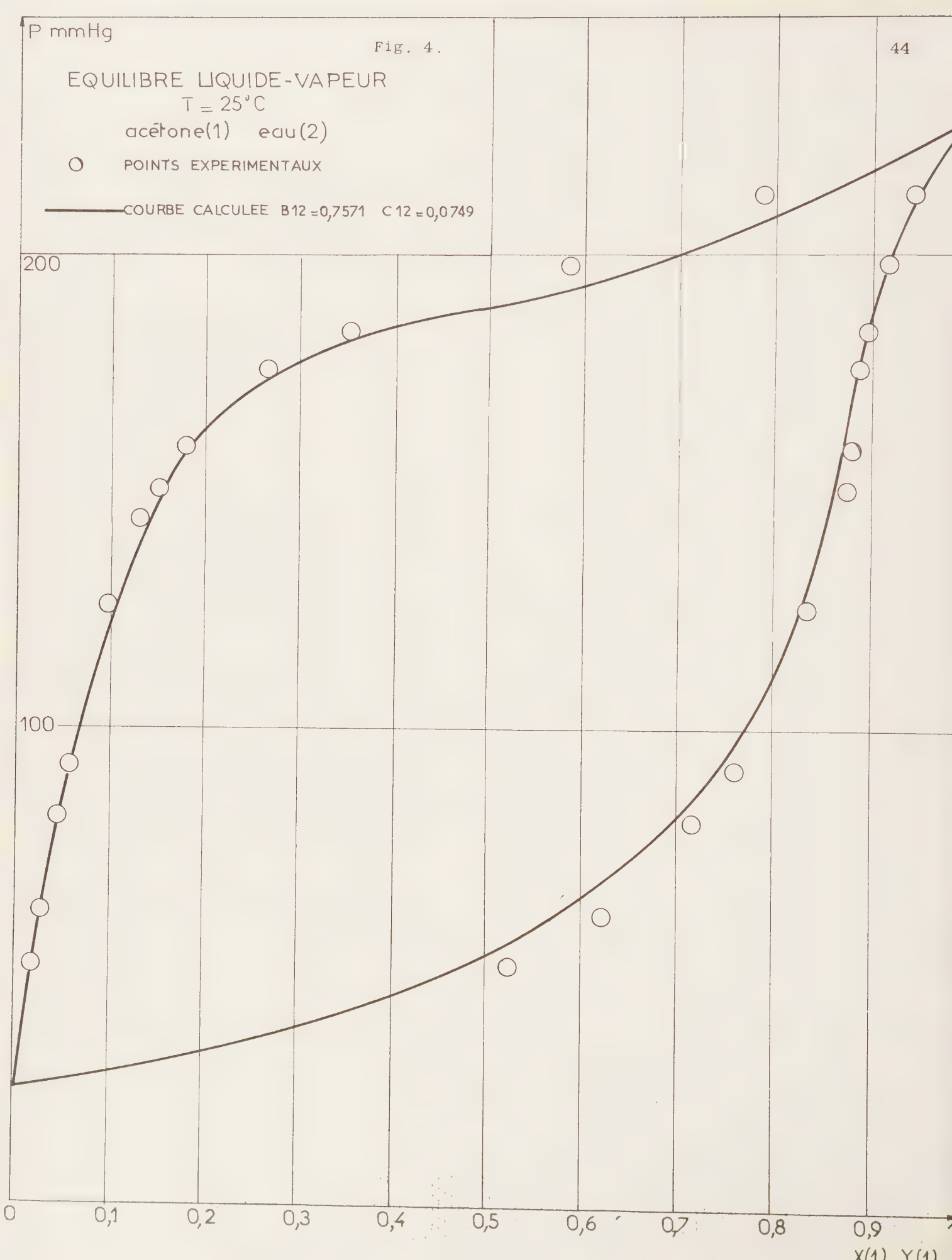
0,6

0,7

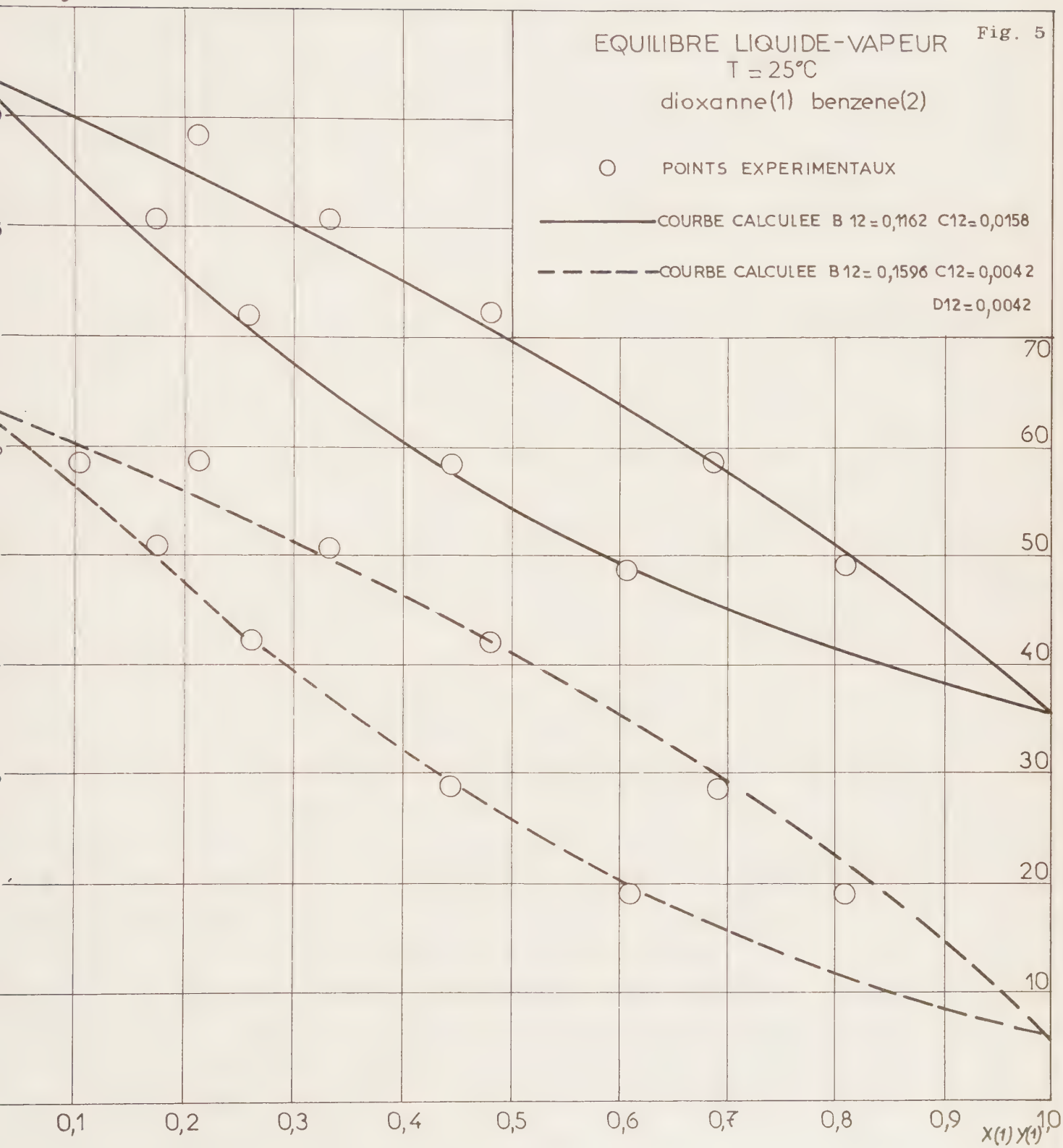
0,8

0,9

$x(1)$ $y(1)$



mm Hg



II - SOLUTIONS COMPOSEES DE DEUX CORPS 1 - 2 TRES PEU MISCIBLES OU PARTIELLEMENT
MISCIBLES -
SYSTEMES D'EQUATIONS A L'EQUILIBRE

Les phases 1 et 2 étant en équilibre, on peut écrire que l'activité a de chacun des constituants 1 et 2 est la même dans chacune des phases.

$$\text{d'où} \quad \begin{cases} a(1,1) = a(1,2) \\ a(2,1) = a(2,2) \end{cases} \quad \text{C 2 - 0}$$

$$\text{avec} \quad a(I,J) = x(I,J) \cdot \gamma(I,J)$$

où $x(I,J)$ est la fraction molaire du constituant I dans la phase J.

Le système C 2 - 0 peut donc s'écrire :

$$\begin{cases} x(1,1) \gamma(1,1) = x(1,2) \gamma(1,2) \\ x(2,1) \gamma(2,1) = x(2,2) \gamma(2,2) \end{cases} \quad \text{C 2 - I}$$

Soit en passant aux logarithmes

$$\begin{cases} \log \frac{x(1,1)}{x(1,2)} = \log \gamma(1,2) - \log \gamma(1,1) \\ \log \frac{x(2,1)}{x(2,2)} = \log \gamma(2,2) - \log \gamma(2,1) \end{cases} \quad \text{C 2 - 2}$$

Si l'on remarque que $\log \gamma(I,J)$ est donné par B 4 - I2, on peut conclure que

I° - le système C 2 - 2 nous fournit deux relations entre les constantes $B(1)$ $C(1)$, $D(1)$ si on connaît une ligne d'équilibre binaire, c'est-à-dire les solubilités mutuelles $x(1,1)$ et $x(1,2)$. A noter que si $D(1) = 0$, on se ramène alors à un système linéaire de 2 équations à deux inconnues $B(1)$ et $C(1)$, que l'on peut résoudre à l'aide de formules que l'on trouvera en annexe VI.

2° - le système C 2 - 2 permet aussi à partir de la connaissance de $B(1)$, $C(1)$ et $D(1)$ de calculer les solubilités binaires mutuelles $x(1,1)$ et $x(1,2)$. La prévision des solubilités binaires consiste donc à déterminer $x(1,1)$ et $x(1,2)$ vérifiant le système d'équation C 2 - 2, les données du problème étant les paramètres $B(1)$, $C(1)$ et $D(1)$. Ce système n'est pas linéaire en $x(1,1)$ et $x(1,2)$, aussi n'avons nous opéré que par approximations successives.

Le système C 2 - 2 peut se simplifier considérablement dans le cas de deux corps très peu miscibles.

En effet, si on considère, par exemple, des mélanges d'hydrocarbure(1) et d'eau(2) les solubilités

$x(1,2)$ de l'hydrocarbure dans l'eau
et $x(2,1)$ de l'eau dans l'hydrocarbure

sont très faibles, de sorte que les activités $Q(1,1)$ et $Q(2,2)$, désignant respectivement l'activité de l'hydrocarbure dans la phase hydrocarbure, et l'activité de l'eau dans la phase aqueuse, sont voisines de 1. Donc le système C 2 - 1 se réduit à

$$\begin{aligned} x(1,2) \cdot \gamma(1,2) &= 1 \\ x(2,1) \cdot \gamma(2,1) &= 1 \end{aligned}$$

Comme $x(1,2)$ et $x(2,1)$ sont très faibles, on peut considérer que les $\gamma(1,2)$ et $\gamma(2,1)$ représentent respectivement le coefficient d'activité à dilution infinie de l'hydrocarbure dans l'eau et le coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans l'hydrocarbure.

$$\text{D'où} \quad \gamma_1^\infty = \gamma(1,2) = \frac{1}{x(1,2)} \quad \text{C 2 - 3}$$

$$\gamma_2^\infty = \gamma(2,1) = \frac{1}{x(2,1)} \quad \text{C 2 - 4}$$

La méthode de prévision des équilibres liquide - liquide binaires que nous proposons repose sur la détermination des constantes de REDLICH et KISTER. Nous l'exposons ci-dessous en distinguant les cas des mélanges

- très peu miscibles
- partiellement miscibles.

III - PREVISION DES SOLUBILITES BINAIRES : cas d'une solution composée de deux corps très peu miscibles

La solution est composée d'un solvant polaire et d'un hydrocarbure, et nous allons essayer, par extension de la théorie d'HILDEBRAND de prévoir

- la solubilité d'un solvant dans un hydrocarbure
- la solubilité de l'hydrocarbure dans le solvant.

Les données de la littérature ne portant presque exclusivement, pour ce type de solution, que sur les mélanges eau - hydrocarbure, nous avons principalement étudié ces solutions.

Hypothèses de départ

I - Le mélange constitué par un hydrocarbure dissous dans de l'eau peut être représenté par une équation analogue à celle d'une solution régulière B 2 - 22 à condition de déterminer un paramètre de solubilité de l'eau dans la phase aqueuse. Nous l'appellerons paramètre de solubilité polaire de l'eau pour rappeler qu'il est relatif à la phase solvant polaire, et nous le désignons par

$$\delta_s^E$$

2 - Le mélange constitué par de l'eau en solution dans un hydrocarbure peut être considéré comme une solution régulière

Ces deux hypothèses relatives aux mélanges d'hydrocarbures dans l'eau, et d'eau dans les hydrocarbures seront justifiées dans les deux cas qui vont suivre.

I - Solubilité des hydrocarbures dans l'eau

a) Détermination expérimentale du paramètre de solubilité polaire de l'eau

$$\delta_s^E$$

La donnée expérimentale de la solubilité $x(1,2)$ de l'hydrocarbure

dans l'eau nous permet d'après C 2 - 3 de calculer le coefficient d'activité de l'hydrocarbure à dilution infinie.

De plus l'hypothèse (1) du paragraphe III - Chapitre C - permet d'appliquer la relation B 2 - 22 qui peut encore s'écrire

$$\log \gamma_1 = \log \frac{V_1}{V_2} + 0,4343 \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) + \frac{0,4343 \times V_1 \times (\Delta\delta)^2}{RT} \quad \text{C 3 - 1}$$

Les indices 1 et 2 sont relatifs à l'hydrocarbure et à l'eau

$$(\Delta\delta)^2 = \delta_E^2 - \delta_{HC}^2$$

où δ_E^2 désigne le paramètre de solubilité polaire de l'eau en phase aqueuse
 δ_{HC}^2 " " " " " de l'hydrocarbure qui se calcule d'après HILDEBRAND par la relation B 2 - 15.

Donc la connaissance des volumes molaires de l'hydrocarbure et de l'eau, et la donnée de la solubilité expérimentale de l'hydrocarbure dans l'eau permettent, par l'intermédiaire des relations C 2 - 3 et C 3 - 1, de calculer la quantité $(\Delta\delta)^2$ d'où le paramètre de solubilité polaire de l'eau.

b) Résultats du calcul

Nous avons calculé le paramètre de solubilité polaire de l'eau en partant des mélanges 1-Butène - eau ; Cyclopentane - eau ; Pentane - eau ; Benzène - eau.

Nous trouvons respectivement pour δ_E^2 les valeurs suivantes : 15,46 - 17,01 - 15,35 et 17,25.

c) Justification

Dans chacun des cas, le paramètre de solubilité δ_E^2 de l'eau est plus faible que celui calculé selon la relation d'HILDEBRAND B 2 - 15. Cela peut se

justifier par le fait que, selon KYLE et LENG (27), dans les solutions riches en eau, l'hydrocarbure vient briser les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, ce qui tend à atténuer le caractère non idéal de la solution et par ce fait à diminuer la différence entre le paramètre de solubilité de l'hydrocarbure et celui de l'eau.

d) Application à la détermination de la solubilité des hydrocarbures dans l'eau

Nous avons étudié la solubilité de diverses familles d'hydrocarbures dans l'eau. Pour chacune de ces familles, nous calculons $(\Delta\delta)^S$, différence entre le paramètre de solubilité de l'hydrocarbure et le paramètre de solubilité polaire de l'eau, à partir de la donnée expérimentale de la solubilité de l'hydrocarbure choisi dans l'eau.

Pour chaque famille, nous supposons que $(\Delta\delta)^S$ est constant et égal à la moyenne arithmétique des $(\Delta\delta)^S$ déterminés pour chaque constituant d'une famille : cela exprime que lorsqu'on passe du pentane à l'hexane, l'heptane à l'octane en solution dans l'eau, les écarts à l'idéalité sont du même ordre de grandeur, au volume près. Nous proposons d'ailleurs une explication au paragraphe IV - 2 - d.

Nous faisons figurer sur le tableau n° 3 page 52 :

- les solubilités calculées par la relation C 3 - 1,
- les valeurs expérimentales données dans la littérature. L'étude porte sur les mélanges : Paraffines - Eau, Cycloparaffines - Eau, Aromatiques - Eau, Oléfines - Eau. Dans l'annexe 7 de ce travail, on trouvera tous les détails relatifs aux calculs des solubilités pour toutes les familles citées plus haut.

L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est satisfaisant, et dans tous les cas l'ordre de grandeur de la solubilité de l'hydrocarbure dans l'eau, même pour les très faibles teneurs est obtenu.

TABLEAU N° III

Solubilités des hydrocarbures dans l'eau - Détermination du $(\Delta\delta)^5$ moyen
Comparaisons entre valeurs expérimentales et valeurs calculées

	Mélanges étudiés	T °C	HC	$(\Delta\delta)$ calculé	$(\Delta\delta)$ moyen	Valeur expérimentale	Valeur recalculée	% erreur
Oléfines (1) Eau (2)	1 pentène	25	7,05	8,503	8,481	0,39 10 ⁻⁴	0,4099 10 ⁻⁴	5,1 %
	3 Méthyl 1 butène	-	7,05	8,483		0,347 10 ⁻⁴	0,3424 10 ⁻⁴	1,3 %
	1 hexène	-	7,40	8,534		0,11 10 ⁻⁴	0,1292 10 ⁻⁴	17 %
	1,3 butadiène	-	6,34	8,431		0,26 10 ⁻³	0,2258 10 ⁻³	13 %
Cycloparaffines (1) Eau	Cyclopentane	-	8,11	8,924	8,897	0,4 10 ⁻⁴	0,431 10 ⁻⁴	7,8 %
	Cyclohexane	-	8,20	8,917		0,118 10 ⁻⁴	0,126 10 ⁻⁴	6,7 %
	Méthylcyclopentane	-	7,85	8,879		0,915 10 ⁻⁵	0,8587 10 ⁻⁵	5,5 %
	Méthylcyclohexane	-	7,83	8,87		0,257 10 ⁻⁵	0,2311 10 ⁻⁵	10 %
Aromatiques (1) Eau (2)	Benzène	-	9,16	8,207	8,292	0,41 10 ⁻³	0,332 10 ⁻³	19 %
	Toluène	-	8,92	8,265		0,105 10 ⁻³	0,969 10 ⁻⁴	7,7 %
	O Xylène	-	8,99	8,347		0,297 10 ⁻⁴	0,357 10 ⁻⁴	20 %
	Thylbenzène	-	8,79	8,350		0,27 10 ⁻⁴	0,329 10 ⁻⁴	21,8 %
Paraffines (1) Eau (2)	Pentane	-	7,02	8,784	8,853	0,96 10 ⁻⁵	0,756 10 ⁻⁵	21 %
	Hexane	-	7,27	8,856		0,20 10 ⁻⁵	0,202 10 ⁻⁵	1 %
	Heptane	-	7,43	8,86		0,518 10 ⁻⁶	0,533 10 ⁻⁶	3 %
	Octane	-	7,55	8,913		0,104 10 ⁻⁶	0,1396 10 ⁻⁶	34 %
Isoparaffines (1) Eau (2)	Isopentane	-	7,02	8,69	8,651	0,119 10 ⁻⁴	0,1365 10 ⁻⁴	14,5 %
	Néopentane	-	7,02	8,66		0,89 10 ⁻⁵	0,8526 10 ⁻⁵	2,9 %
	Isooctane	-	8,85	8,60		0,385 10 ⁻⁶	0,3061 10 ⁻⁶	20 %

2 - Solubilité de l'eau dans les hydrocarbures

Nous avons opéré comme précédemment. Pour chaque famille étudiée, nous avons pris un ensemble de corps, emprunté à la littérature.

a) Détermination expérimentale du paramètre de solubilité de l'eau δ_E^H dans la phase hydrocarbure H

La donnée expérimentale de la solubilité $x(2,1)$ de l'eau dans l'hydrocarbure nous permet d'après C 2 - 4 de calculer le coefficient d'activité de l'eau à dilution infinie. De plus, l'hypothèse 2 du paragraphe III - 1 - Chapitre C - permet d'appliquer la relation B 2 - 22 qui peut encore s'écrire :

$$\log \gamma_2 = \log \frac{V_2}{V_1} + 0,4343 \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{0,4343 \times V_2 (\Delta \delta)^2}{RT} \quad \text{C 3 - 2}$$

avec $(\Delta \delta)^H = \delta_E^H - \delta_{HC}$

où δ_E^H désigne le paramètre de solubilité de l'eau dans la phase hydrocarbure
 δ_{HC} " " " " " de l'hydrocarbure

La connaissance des volumes molaires de l'hydrocarbure et de l'eau d'une part, la donnée expérimentale de la solubilité de l'eau dans l'hydrocarbure d'autre part, permettent par l'intermédiaire des relations C 2 - 4 et C 3 - 2 de calculer la quantité $(\Delta \delta)^H$, d'où le paramètre de solubilité de l'eau en phase hydrocarbure.

b) Résultats du calcul

Nous avons considéré les familles : Eau-Paraffines, Eau-Oléfines, Eau-Cycloparaffines et Eau-Aromatiques et nous avons trouvé pour δ_E^H les valeurs moyennes respectives de 23,93 - 22,17 - 24,83 - 23,85, qui sont très voisines de la valeur égale à 23,6 du paramètre de solubilité de l'eau calculée à partir de l'enthalpie de vaporisation et du volume molaire de l'eau.

Remarquons que l'hypothèse de régularité des mélanges d'eau dans les hydrocarbures est approximativement vérifiée : elle ne permet cependant pas de retrouver les solubilités expérimentales avec une précision suffisante.

c) Application à la détermination des solubilités de l'eau dans les hydrocarbures

Nous avons étudié la solubilité de l'eau dans les paraffines, oléfines cycloparaffines et aromatiques. Nous avons calculé pour chacune de ces familles un paramètre de solubilité moyen de l'eau en phase aqueuse et nous l'avons maintenu constant; les écarts à l'idéalité au sein d'une même famille représentés par la quantité $(\Delta\delta)^H$ étant liés, cette fois-ci, à la valeur du paramètre de solubilité de l'hydrocarbure.

Nous avons rassemblé sur le tableau n° 4 les valeurs des solubilités calculées et expérimentales de l'eau dans les hydrocarbures. En annexe 3, on trouvera le détail des calculs. Ici encore l'accord entre valeurs calculées et valeurs expérimentales est convenable.

Enfin nous avons calculé la solubilité de l'eau dans le décane, le dodécane, le tétradodécane et l'hexadodécane à partir du $\delta_{\text{Eau}}^H = 23,93$ établi par une moyenne sur 5 couples Eau - Paraffines, ce qui nous conduit aux résultats du tableau ci-dessous.

Mélange	δ_{HC}	x expé- rimental*	x calculé	Ecart en %	T °C
Eau n C ₁₀	7,72	0,15 10 ⁻²	0,122 10 ⁻²	18 %	25
Eau n C ₁₂	7,85	0,19 10 ⁻²	0,193 10 ⁻²	1,76 %	25
Eau n C ₁₄	7,91	0,23 10 ⁻²	0,232 10 ⁻²	0,89 %	25
Eau n C ₁₆	7,98	0,28 10 ⁻²	0,277 10 ⁻²	0,91 %	25

* Résultats I.F.P. non publiés.

Solubilité de l'eau dans les hydrocarbures - Détermination du paramètre de solubilité de l'eau

	T °C	δ_{HC}	$(\Delta\delta)$	δ_{Eau}	δ_{eau} : moyen	Solubilité : expérimentale	Solubilité : calculée	Ecart : en %	Réf.
Eau (1), Paraffines									
Pentane	25	7,02	17,0	24,02	23,93	0,425 10 ⁻³	0,4676 10 ⁻³	10 %	33
Hexane	-	7,27	16,63	23,90		0,69 10 ⁻³	0,6716 10 ⁻³	2,67 %	-
Heptane	-	7,03	16,50	23,93		0,87 10 ⁻³	0,8714 10 ⁻³	1,63 %	-
Octane	-	7,55	16,33	23,88		0,113 10 ⁻²	0,1076 10 ⁻²	4,8 %	-
Iso C ₅	-	7,02	16,89	23,91		0,481 10 ⁻³	0,472 10 ⁻³	2 %	-
Eau (1), Oléfines (2)									
1 butène	-	6,76	15,62	22,38	22,17	0,142 10 ⁻²	0,1726 10 ⁻²	21,5 %	33
2 butène	-	6,76	15,53	22,29		0,153 10 ⁻²	0,1704 10 ⁻²	11,5 %	-
1,3 butadiène	-	6,34	15,06	22,04		0,225 10 ⁻²	0,1915 10 ⁻²	15 %	-
1,5 hexadiène	-	7,7	14,33	22,03		0,55 10 ⁻²	0,4839 10 ⁻²	12 %	-
Eau (1) Cycloparaffines (2)									
Cyclohexane	-	8,20	16,63	24,83	24,83	0,59 10 ⁻³	0,59 10 ⁻³	-	33
Eau (1) Aromatiques									
Benzène	-	9,16	14,91	24,07	23,85	0,26 10 ⁻²	0,3178 10 ⁻²	22 %	33
Toluène	-	8,92	14,71	23,63		0,362 10 ⁻²	0,2961 10 ⁻²	18,2 %	-

IV - PREVISION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE DEUX CORPS PARTIELLEMENT MISCIBLES

Nous proposons deux méthodes distinctes de prévision basées :

- l'une sur la détermination des paramètres B et C à une température donnée, par extrapolation des valeurs de B et C à d'autres températures,
- l'autre sur l'hypothèse de régularité pour le mélange hydrocarbure - solvant, moyennant la connaissance d'un paramètre de solubilité convenable du solvant.

1 - Détermination des paramètres B et C de PUBLICH et VISINT par extrapolation des valeurs de B et C à d'autres températures

La relation B 4 - 18 permet d'écrire, en tenant compte de B 4 - 14 et B 4 - 13 :

$$\frac{\partial [B(1) - C(1) + D(1)]}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{s1}^{\infty}}{2,302 R}$$

et

$$\frac{\partial [B(1) + C(1) + D(1)]}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{s2}^{\infty}}{2,302 R}$$

Nous ne retiendrons par la suite que les constantes B(1) et C(1), D(1) étant supposé être égal à 0. On écrira donc :

$$\frac{\partial [B(1) - C(1)]}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{s1}^{\infty}}{2,302 R} \quad \text{C 4 - 1}$$

$$\frac{\partial [B(1) + C(1)]}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{s2}^{\infty}}{2,302 R} \quad \text{C 4 - 2}$$

Les relations C 4 - 1 et C 4 - 2 peuvent être interprétées de deux façons :

- Faisons l'hypothèse que dans un domaine plus ou moins large l'enthalpie molaire partielle de dissolution des 2 constituants, à dilution infinie, garde une valeur constante et est indépendante de la température.

On peut alors, au moyen de ces relations linéaires en $B(1)$ et $C(1)$, calculer les constantes de REDLICH et FISHER à partir de la connaissance de ces mêmes constantes à d'autres températures :

- si on connaît les paramètres $B(1)$ et $C(1)$ à plusieurs températures, on peut alors calculer ΔH_{s1}^{∞} et ΔH_{s2}^{∞} .

Application

a) Systèmes empruntés à la littérature

Nous avons étudié les mélanges binaires hydrocarbures - solvant suivants :

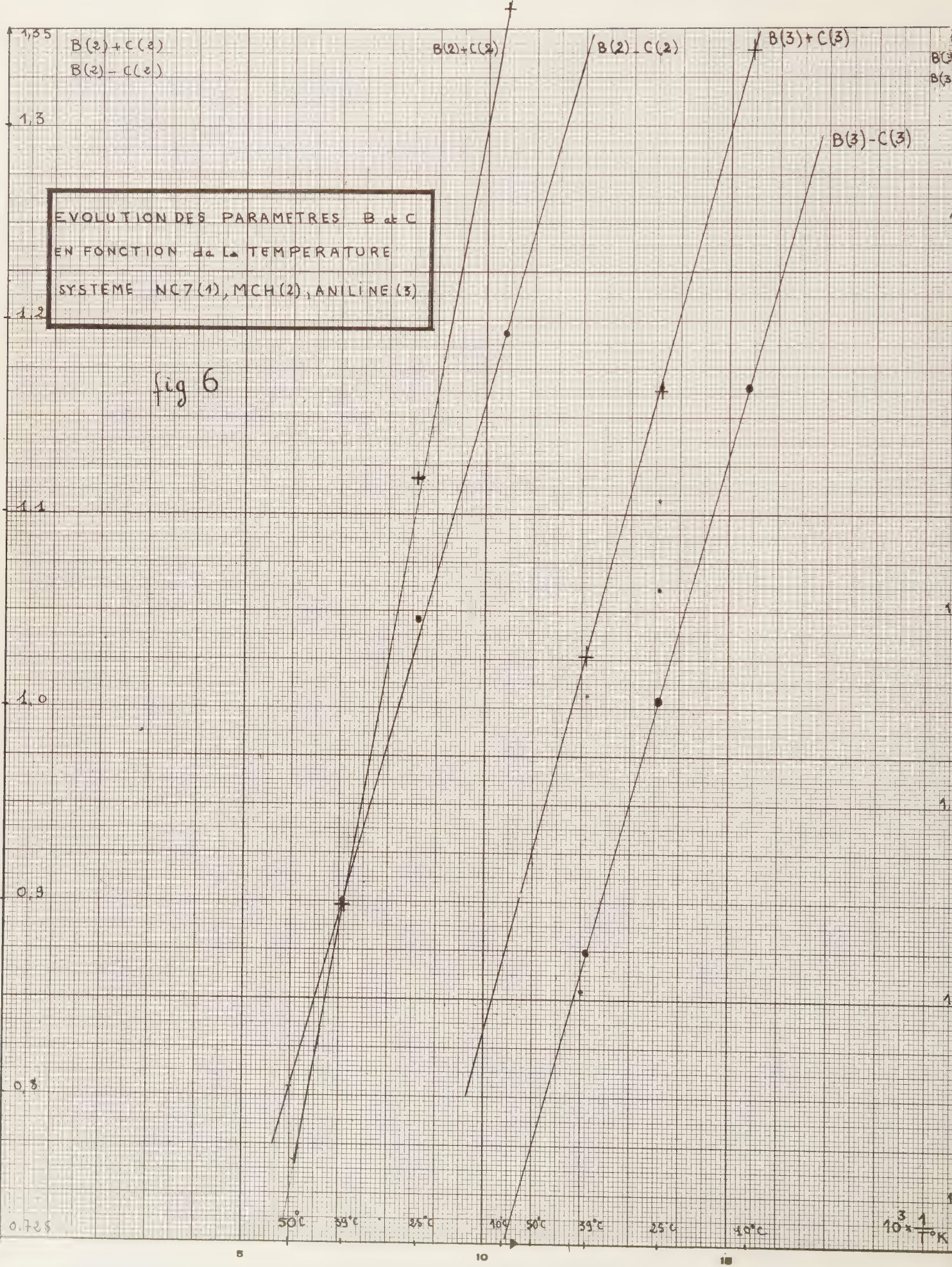
Anilino	n-Heptane	et Furfurol	n-Heptane
	n-Hexane		n-Hexane
	Méthylcyclohexane		2-Méthylpentane
	Méthylcyclopentane		2-Méthylheptane
			Cyclopentane
			Méthylcyclohexane
			Méthylcyclopentane

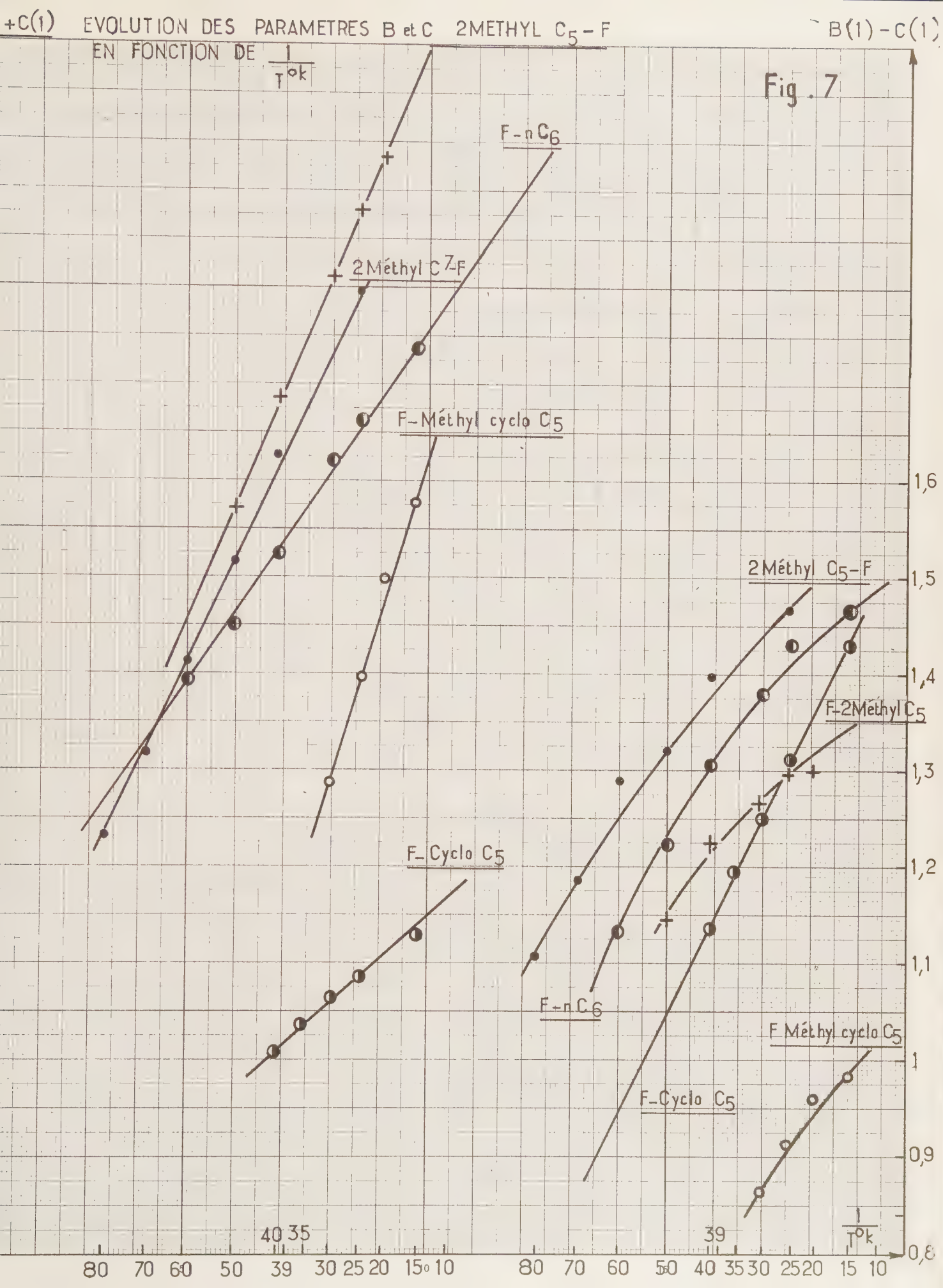
Nous avons représenté sur les figures 6 et 7 les courbes traduisant l'évolution des paramètres $B - C$ et $B + C$ en fonction de $\frac{1}{T}$. On trouvera, en annexe VI, le tableau des valeurs de B et C pour tous ces systèmes, ainsi que les figures relatives aux systèmes Furfurol - Heptane, Furfurol - Cyclohexane, Aniline - Hexane et Aniline - Méthylcyclopentane.

Comme on peut le constater (fig. 6 et 7) des droites représentent l'évolution des paramètres de REDLICH en fonction de $\frac{1}{T}$; donc ΔH_{si}^{∞} , enthalpie de dissolution du constituant i à dilution infinie, qui est la pente (au coefficient 2,303 R près) de la tangente à la courbe $B - C = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ou $B + C = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est constante. Nous citons, à titre d'exemple, quelques valeurs calculées de ΔH_s^{∞} pour l'aniline :

Aniline dans NC_7	$\Delta H_s^{\infty} = 3,86$ K cal/mole
Aniline dans C_6H_{12}	$\Delta H_s^{\infty} = 5,27$ K cal/mole
Aniline dans MCH	$\Delta H_s^{\infty} = 6,4$ K cal/mole

Il existe très peu de données sur les ΔH_s^{∞} dans la littérature, mais à l'examen des valeurs disponibles on peut conclure que nous respectons l'ordre de grandeur.





Remarquons qu'aux basses températures la droite s'incurve, de sorte que l'extrapolation linéaire n'est possible qu'au dessus de 10°C . Le fait que les courbes $\log \gamma_1$ et $\log \gamma_2$ sont des droites permet donc de déterminer, par extrapolation, les paramètres B et C aux températures pour lesquelles on ne connaît pas les solubilités expérimentales.

Nous avons, à titre d'exemple, calculé les paramètres B et C de REDLICH et KISTER dans les zones à deux phases et dans des zones homogènes.

- Zones à deux phases

MELANGE	T $^{\circ}\text{C}$	EXTRAPOLATION				EXPERIENCE			
		B	C	x(1,1)	x(1,2)	B	C	x(1,1)	x(1,2)
NC7(1), Furfurol(2)	60	1,1160	-0,0205	0,8842	0,139	1,1575	-0,0255	0,88	0,105
	90	0,9155	-0,0745	0,6829	0,31	1,0213	-0,2226	0,71	0,2505
C ₆ H ₁₂ (1), Furfurol(2)	60	0,9290	0,0890	0,787	0,323	0,9426	0,0935	0,801	0,309

- Zones homogènes

Par extrapolation des quantités B - C et B + C en fonction de $\frac{1}{T^{\circ}\text{K}}$, nous avons calculé les paramètres B et C de REDLICH et KISTER dans les zones homogènes pour les systèmes suivants :

- MCH(2), Aniline(3) T = 50° l'extrapolation linéaire nous donne :
B(2) = 0,7775 et C(2) = - 0,0275
- C₆H₁₂(2), Furfurol(3) T = 90° l'extrapolation linéaire nous donne :
B(2) = 0,7305 et C(2) = 0,0205

Ces paramètres peuvent nous permettre de calculer l'équilibre liquid

vapeur dans la zone homogène, nous emploierons surtout ces valeurs lors de la prévision de l'équilibre liquide - liquide ternaire à partir des données sur les binaires. Par exemple, nous introduirons, pour représenter les mélanges MCH-Aniline, C_6H_{12} - Furfurol dans la zone homogène, les paramètres B et C obtenus par extrapolation.

b) Notre travail expérimental

Nous avons déterminé les solubilités binaires mutuelles pour les systèmes :

NC7(1), Aniline(3) à $T = 0, 15, 25$ et $40^\circ C$

C_6H_{12} (2), Aniline(3) à $T = 0, 15, 20$ et $25^\circ C$

L'appareillage et le mode opératoire seront décrits au chapitre F.

Nous rapportons dans le tableau, ci-dessous, les valeurs des constantes B et C obtenues à partir des solubilités mutuelles expérimentales en résolvant le système C 2 - 2.

Mélange : Aniline(2), NC7(1)			C ₆ H ₁₂ (2), Aniline(3) : Mélange		
Température	B(3)	C(3)	B(2)	C(2)	Température
0	1,5460	0,098	1,2330	0,1375	0
15	1,4323	0,0848	1,0830	0,0847	15
25	1,3050	0,0643	1,0153	0,0804	20
			0,9635	0,0783	25
40	1,1780	0,0780	0,8125*	0,0125*	40

* Valeurs obtenues par extrapolation.

Nous avons porté sur les figures 8 et 9 les quantités $B - C$ et $B + C$ en fonction de l'inverse de la température $T^\circ K$, et nous constatons que les quantités ΔH_{si} sont à peu près constantes.

2 - Détermination des paramètres B et C de REDLICH et KISTER à partir des paramètres de solubilité

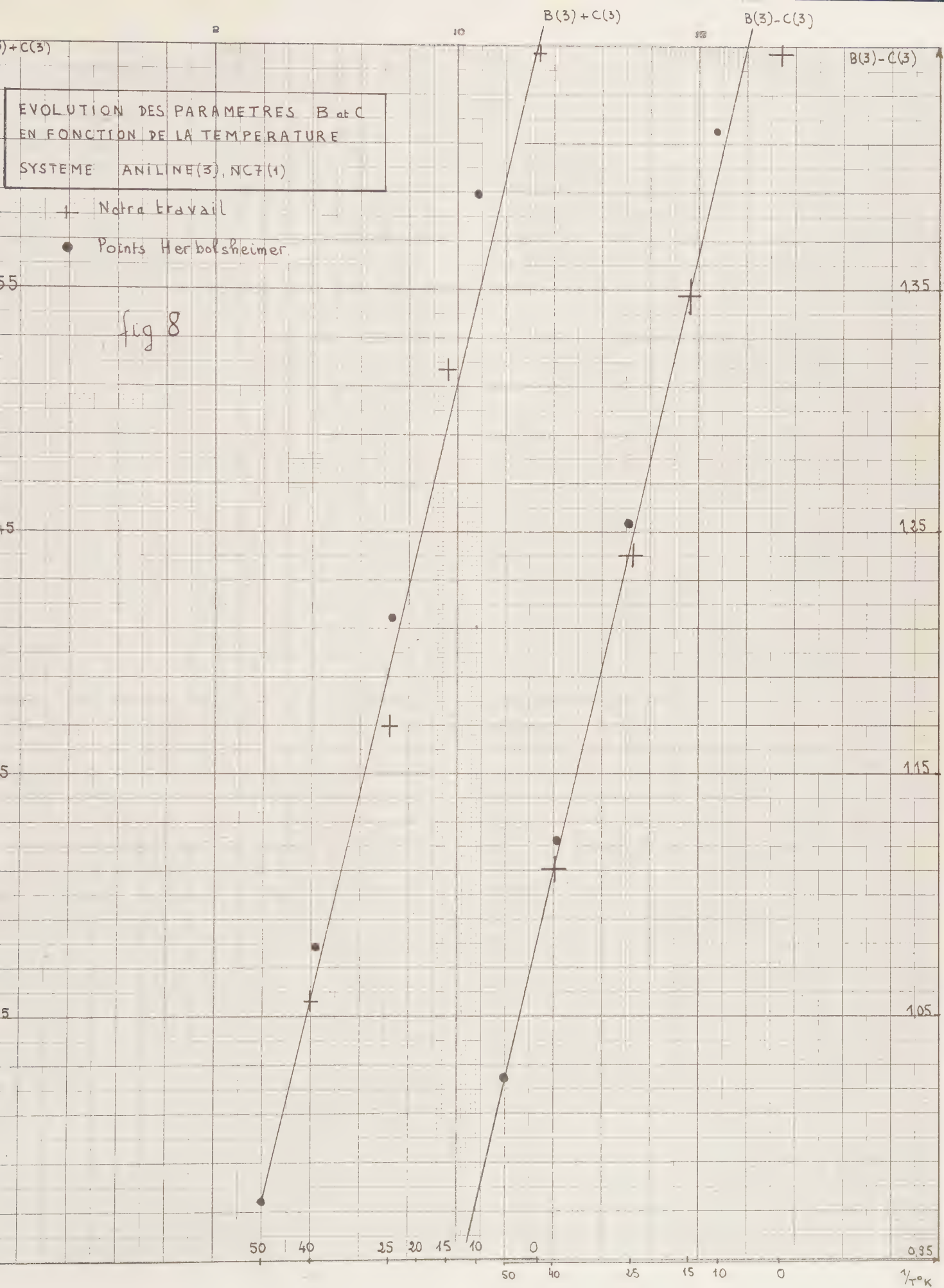
a) Hypothèse de départ

Les équations de REDLICH et KISTER représentent la solution liquide sur toute la gamme de concentration et en particulier dans les zones très diluées. De plus, dans ces zones on considère que la solution constituée par un hydrocarbure contenant une faible quantité de solvant ou un solvant contenant une faible quantité d'hydrocarbures est régulière.

b) Critiques et avantage

Si l'application de la théorie d'HILDEBRAND au mélange ne contenant que très peu de solvant peut paraître légitime, par contre son extension aux mélanges riches en solvant est douteuse ; nous savons, en effet, que dans un mélange comprenant un corps polaire se manifestent entre molécules de ce corps des interactions de sorte que la solution s'écarte de la solution régulière type, ce qui se traduit de deux façons :

- d'une part, l'entropie de mélange n'est plus celle prévue par HILDEBRAND, car on doit tenir compte des attractions électrostatiques des molécules de solvant polaire, et éventuellement des forces liées à la formation de liaison hydrogène pour des mélanges renfermant de l'eau. On pourrait donc prévoir que la théorie d'HILDEBRAND n'est plus applicable dans ces derniers cas.
- d'autre part, l'enthalpie de mélange n'est plus celle qu'on aurait pu calculer car la loi d'interaction supposée n'est plus suivie.

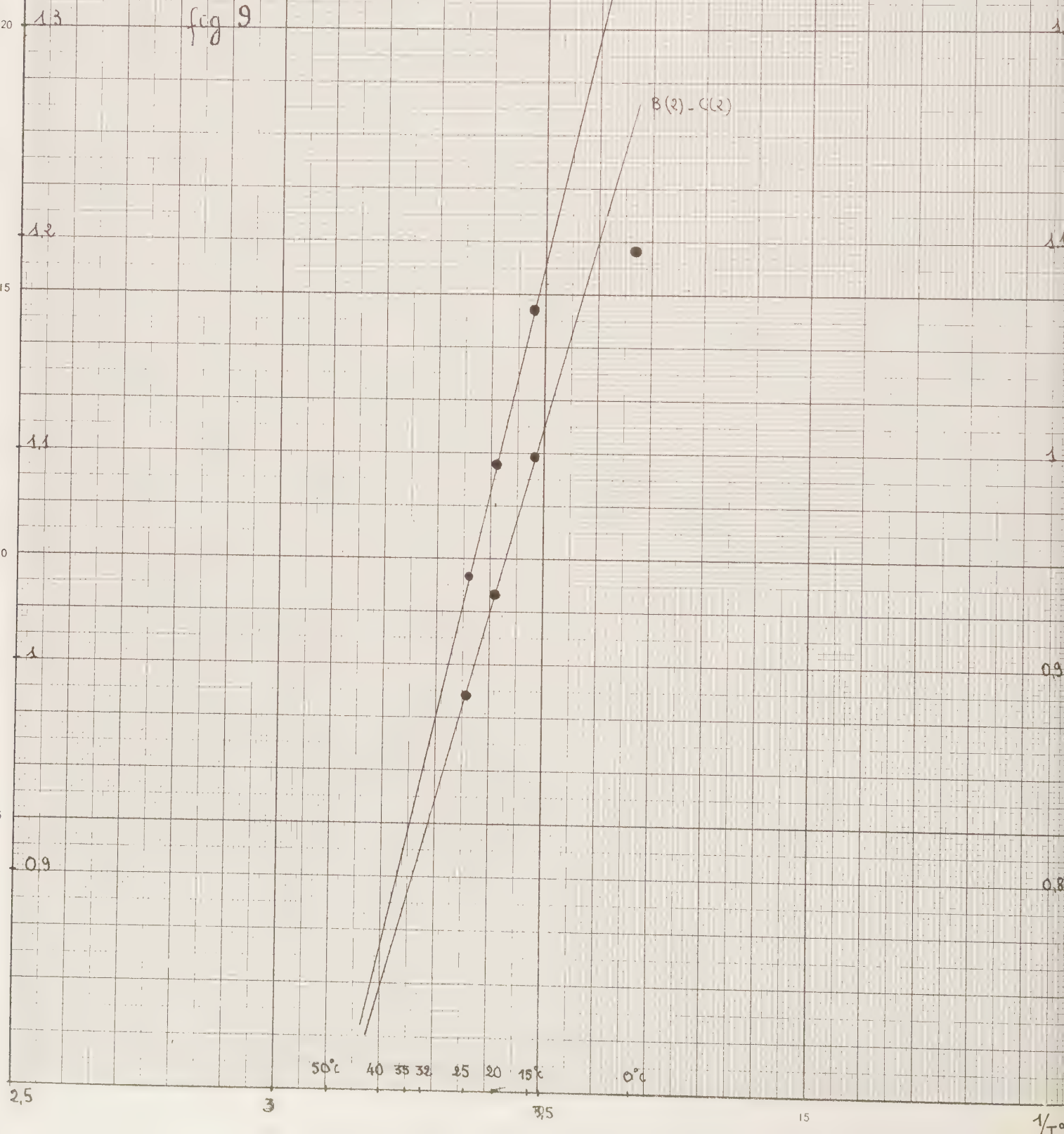


$\Delta B(2) + C(2)$

$B(2) - C(2)$

EVOLUTION DE B et C EN FONCTION
DE LA TEMPERATURE
SYSTEME C6H12(2), ANILINE(3)

fig 9



Néanmoins nous avons essayé d'étendre la théorie d'HILDEBRAND à des mélanges polaires ou partiellement polaires : l'avantage de cette méthode, dans la mesure où elle s'avère correcte, réside dans le fait que nous déterminons des solubilités binaires à partir de la seule donnée des corps purs. D'ailleurs, bien avant nous, GUINOT(6) a appliqué cette notion de densité d'énergie cohésive introduite par HILDEBRAND pour rechercher des solvants des substances macromoléculaires. Tout récemment, KYLE et LENG(27) ont exploité la théorie d'HILDEBRAND pour essayer de prévoir la volatilité relative en distillation extractive, pour des mélanges ternaires comprenant des solvants polaires du type furfurool, aniline et méthanol.

c) Résultats

L'hypothèse de régularité à dilution infinie de l'hydrocarbure dans le solvant polaire et du solvant dans l'hydrocarbure s'avère inexacte car les écarts entre les paramètres B et C calculés à partir des corps purs et ceux déduits de l'expérience sont importants, de sorte que nous n'avons pu par cette voie déterminer les solubilités binaires mutuelles. En Annexe 9, on trouvera la méthode complète de détermination des constantes B et C, un tableau des paramètres de solubilité que nous avons calculés, la liste des systèmes étudiés ainsi que le tableau des résultats.

C'est pourquoi nous avons, comme dans le cas des mélanges très peu miscibles, calculé au moyen des relations C 3 - 1 et C 3 - 2 un paramètre de solubilité du solvant en phase hydrocarbure et en phase polaire, à partir de la donnée expérimentale des solubilités binaires.

Dans l'annexe 10, nous incluons le mode de calcul de ces divers δ_g et un tableau où sont comparés, à diverses températures, le paramètre de solubilité du solvant en phase polaire et en phase hydrocarbure, et le paramètre de solubilité du solvant déterminé à partir de l'enthalpie de vaporisation et du volume molaire suivant la relation B 2 - 15. On constate alors que le paramètre de solubilité du solvant déduit de la relation B 2 - 15 est :

- inférieur au paramètre de solubilité du solvant en phase hydrocarbure δ_g^H

- supérieur au paramètre de solubilité du solvant en phase solvant S
S

$$\delta_s^S < \delta_s < \delta_s^H$$

Ces dernières conclusions nous ont conduit à proposer la méthode suivante de prévision des solubilités binaires mutuelles.

d) Méthode proposée

Les mélanges binaires considérés peuvent être représentés par une équation analogue à celle d'une solution régulière. Nous faisons de plus, par analogie avec la prévision des systèmes très peu miscibles et à l'examen des résultats de l'annexe 10, les deux hypothèses suivantes :

- 1° - en phase solvant, la différence $(\Delta\delta)^S$ reste inchangée lorsqu'on passe au sein d'une même famille d'un composé à l'autre, ce qui exprime le fait suivant : les écarts à l'idéalité, conséquences de deux termes entropique et enthalpique (voir chapitre B, paragraphe 2 - γ) ne dépendent que du volume molaire des constituants. On suppose, en effet, qu'à faible dilution dans le solvant, les interactions entre molécules d'hydrocarbure et de solvant sont du même ordre de grandeur pour une famille donnée d'hydrocarbures. Les différences proviennent alors du volume des divers constituants.
- 2° - en phase hydrocarbure, le paramètre de solubilité du solvant reste constant à une température donnée, lorsqu'on passe au sein d'une même famille, d'un composé à l'autre.

Cette deuxième hypothèse exprime qu'en phase hydrocarbure le mélange constitue une solution régulière, à condition de déterminer pour le solvant un paramètre de solubilité adéquat. La donnée des solubilités binaires expérimentales permet à l'aide des relations C 2 - 2 de calculer les constantes B et C de REDLICH et KISTER. Nous pouvons donc à l'aide des relations C 3 - 1 et C 3 - 2 remonter aux quantités $(\Delta\delta)^S$, $(\Delta\delta)^H$ et δ_s^H

$$(\Delta\delta)^S = \delta_S^S - \delta_H^S \quad \text{C 4 - 3}$$

$$(\Delta\delta)^H = \delta_S^H - \delta_H^H \quad \text{C 4 - 4}$$

La relation C 4 - 4 permet donc de calculer le paramètre de solubilité du solvant en phase hydrocarbure δ_S^H qui est constant pour les éléments d'une même famille et pris égale à la valeur moyenne arithmétique.

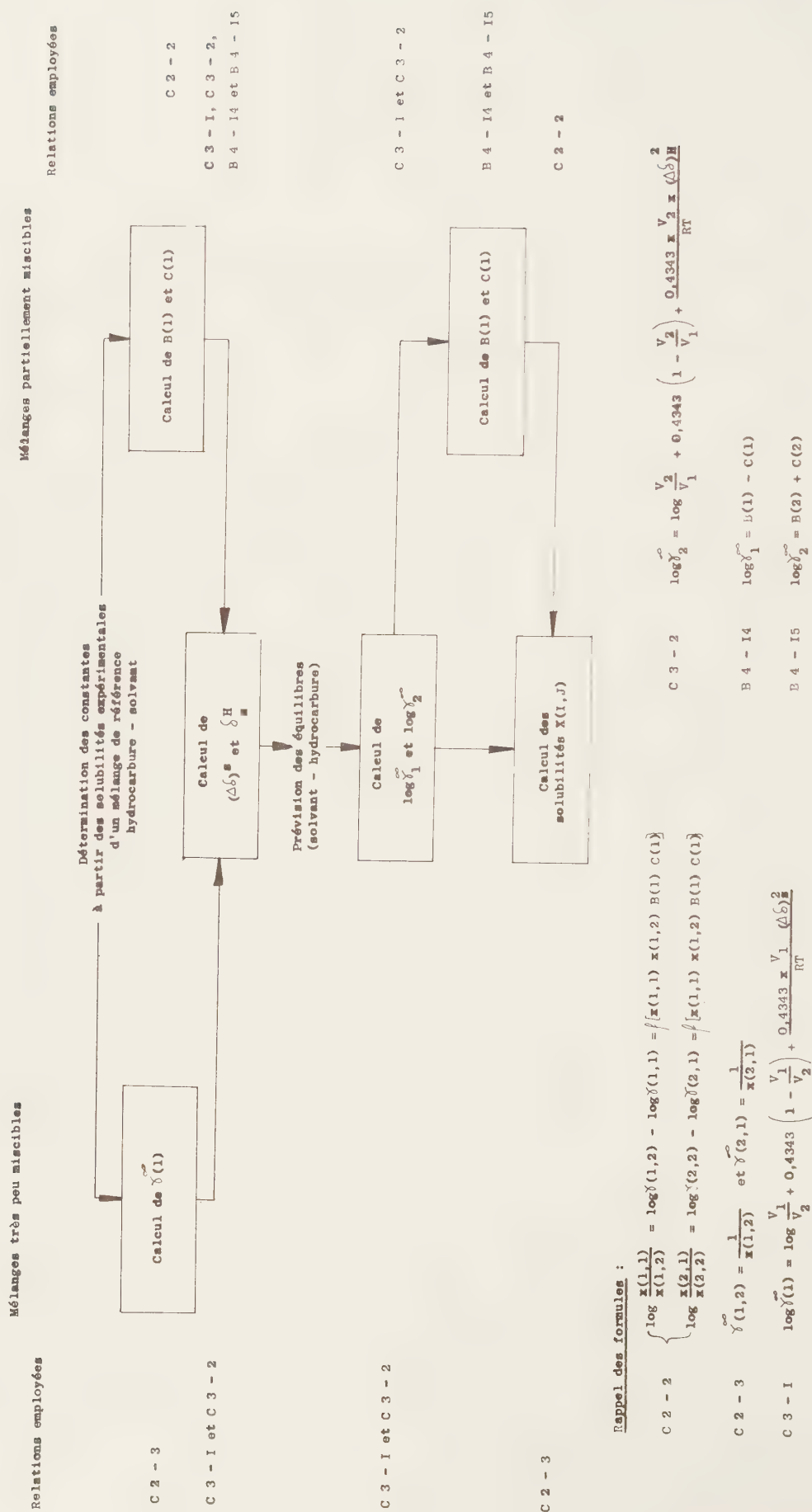
Lorsque les quantités $(\Delta\delta)^S$ et δ_S^H moyen sont déterminées pour chaque famille à partir des données de solubilité mutuelle, nous pouvons calculer les coefficients d'activité à dilution infinie pour le solvant et un hydrocarbure de la famille considérée (paraffines, aromatiques, naphtènes) au moyen des relations C 3 - 1 et C 3 - 2 et à partir de données sur les constituants purs : volumes molaires et enthalpie de vaporisation pour l'hydrocarbure. Nous déterminons alors les paramètres de REDLICH et KISTER à partir de B 4 - 14 et B 4 - 15, et on en déduit les solubilités mutuelles par résolution du système C 2 - 2. Nous présentons (tableau n° 5, page 64) une récapitulation des diverses étapes de la prévision des solubilités binaires.

Nous avons entrepris une telle étude pour les mélanges :

Furfurol	{	n-Heptane	Aniline	{	Heptane
		n-Hexane			Hexane
		2-Méthylpentane			Cyclohexane
		Méthylcyclohexane			Méthylcyclohexane
		Cyclopentane			
		Méthylcyclopentane			

Comme on peut le voir sur les figures 10 - 11 et 12, l'accord est convenable. Un exemple de calcul du système furfurol - n et isoparaffines est rapporté en annexe II. On y trouvera un tableau qui rassemble les valeurs calculées de B et C et des solubilités binaires correspondantes; notons que les valeurs de B et C déduites de l'expérience ainsi que les solubilités binaires mutuelles expérimentales pour les systèmes calculés précédemment figurent dans l'annexe 6.

RECAPITULATION DES METHODES DE PREVISION DES SOLUBILITES BINAIRES



e) Limitations de la méthode

La méthode proposée ne peut conduire à des résultats corrects que si les solubilités binaires du mélange de référence sont connues avec précision, sinon toutes les erreurs se répercutent sur les solubilités calculées.

V - CONCLUSION GÉNÉRALE ET LA PRÉVISION SUR LES LIQUIDES BINAIRES

La prévision des solubilités binaires mutuelles pour des mélanges hydrocarbures - solvant est possible pour des mélanges partiellement ou très peu miscibles. Nous avons admis que ces mélanges peuvent être représentés par une équation analogue à celle des solutions régulières, à condition de considérer deux paramètres de solubilité pour le solvant : l'un en phase hydrocarbure, l'autre en phase solvant. Ces paramètres sont déterminés à partir des mesures expérimentales de solubilité. Nous admettons de plus qu'au sein d'une même famille d'hydrocarbures, les écarts à l'idéalité, mesurés par la différence ($\Delta\delta$) entre les paramètres de solubilité du solvant et de l'hydrocarbure, sont du même ordre de grandeur en phase solvant ; dans ces conditions, nous avons réussi à calculer les solubilités des hydrocarbures (paraffines, isoparaffines, oléfines, cyclooléfines et cycloparaffines) dans l'eau et la solubilité de l'eau dans les hydrocarbures. De plus, dans le cas de mélanges partiellement miscibles, nous avons considéré deux solvants : le furfurool et l'aniline, et nous avons déterminé les solubilités mutuelles dans les hydrocarbures paraffiniques et naphté-
niques.

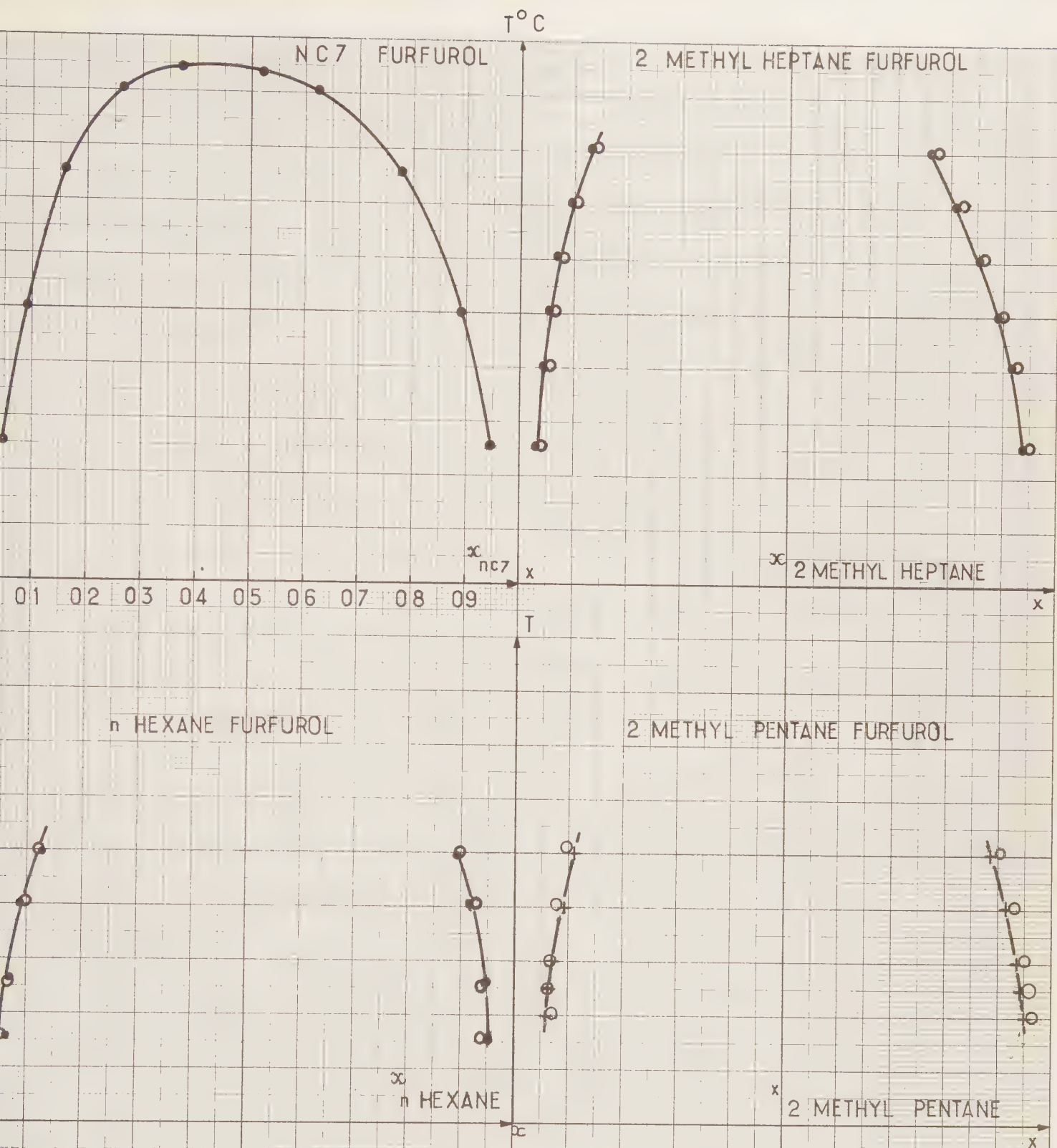
Dans le cas des mélanges binaires partiellement miscibles, nous avons également montré que la prévision des solubilités binaires était possible en déterminant les constantes de REDLICH et KISTER par extrapolation linéaire des logarithmes des coefficients d'activité à dilution infinie pour les deux constituants. Dans ces conditions, l'enthalpie molaire partielle des constituants à dilution infinie est indépendante de la température, ce qui se trouve vérifié au-dessus de 10°C. Nous rassemblons sur le tableau n° 10 page 65bis, les valeurs récapitulées des $(\Delta\delta)_s$ et δ_s^H pour l'eau d'une part et pour le furfurool et l'aniline d'autre part, valeurs que nous proposons pour résoudre un problème particulier.

TABLEAU N° 10

Valeurs récapitulées des δ_s^H et $(\Delta\delta)_s$

Solvant	Famille d'hydrocarbure	δ_s^H	$(\Delta\delta)_s$
Furfurol	Paraffines -		
	Isoparaffines	12,18	3,695
	Cycloparaffines	12,70	3,58
Aniline	Paraffines -		
	Isoparaffines	11,7	3,637
	Cycloparaffines	11,96	3,294
	Paraffines		
	Isoparaffines	23,93	8,853 et 8,651
	Cycloparaffines	24,83	8,897
	Oléfines -		
	Dioléfines	22,17	8,481
	Aromatiques	23,85	8,292

On trouvera en Annexe 18 le détail des calculs des quantités $(\Delta\delta)_s$ et δ_s^H pour chacune des couples eau - hydrocarbure et solvant - hydrocarbure.



PREVISION DES SOLUBILITES HYDROCARBURES - FURFUROL
A PARTIR DE LA CONNAISSANCE DU SYSTEME N C 7 FURFUROL

— COURBE CALCULEE
○ POINTS EXPERIMENTAUX

fig 10

PREVISION DES SOLUBILITES NAPHTENES FURFUROL

Fig. 11

○ POINTS EXPERIMENTAUX

—+—+—+— COURBE CALCULEE

—●—●— MELANGE DE REFERENCE

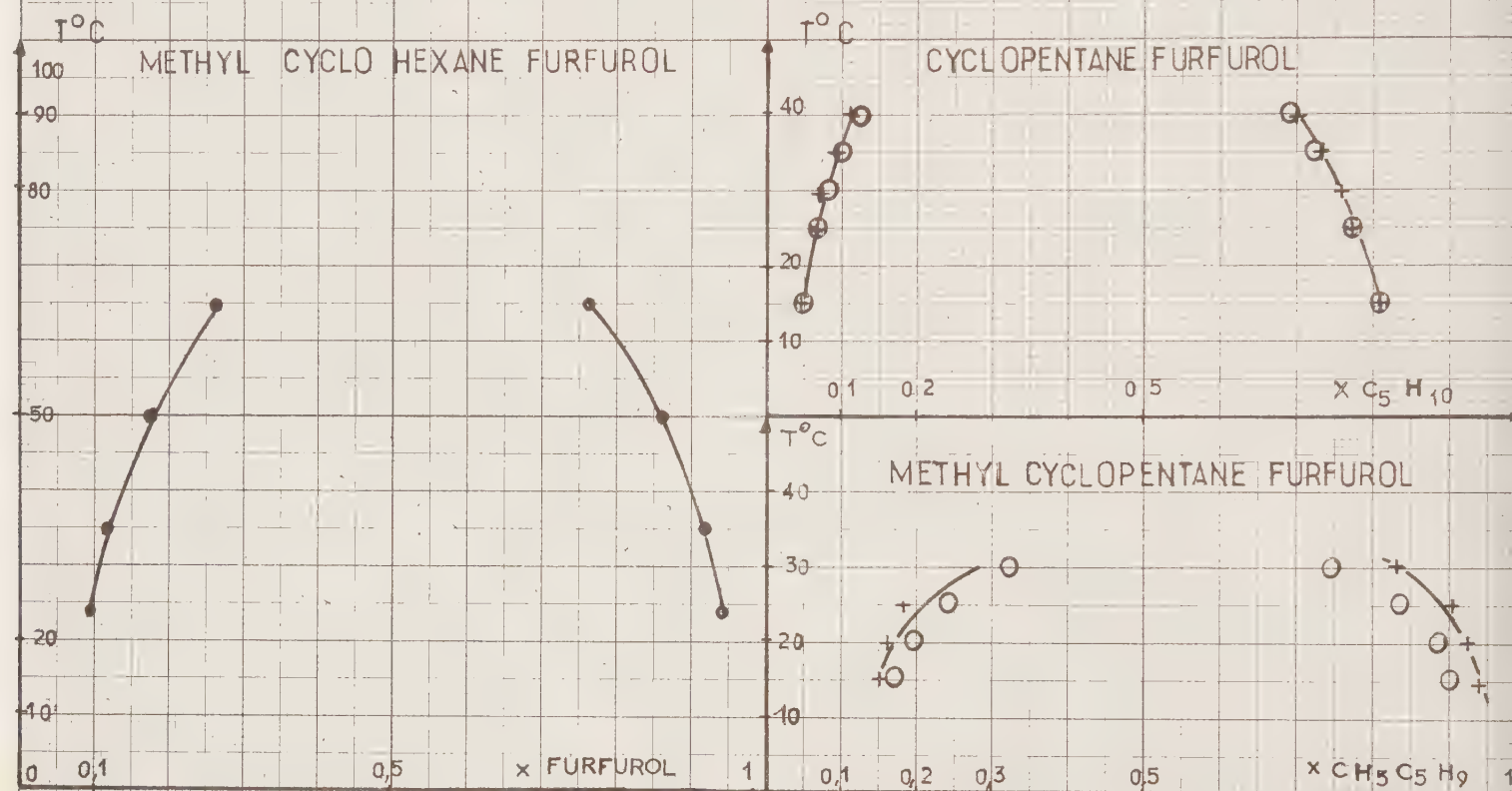


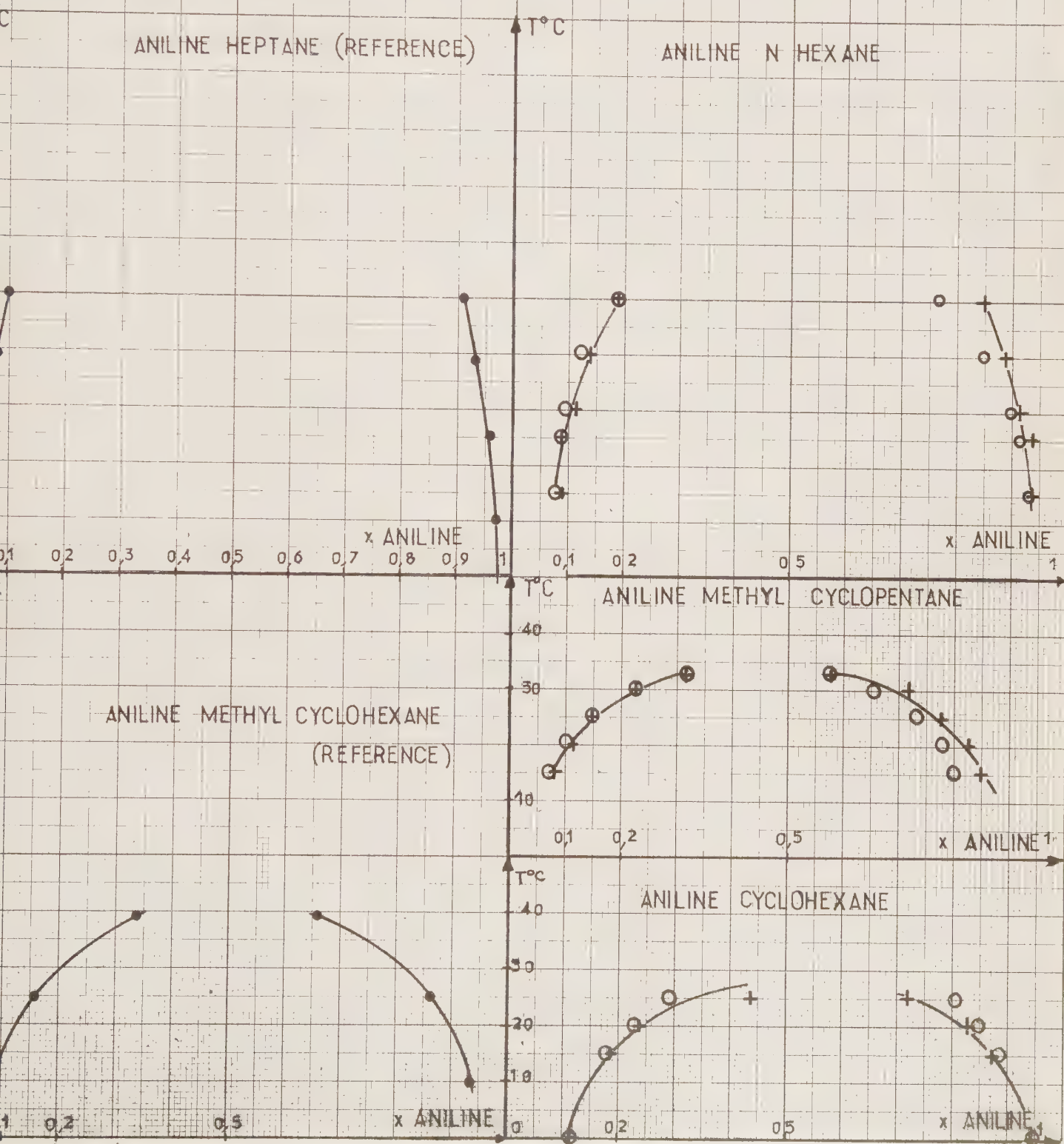
Fig. 12

PREVISION DES SOLUBILITES HYDROCARBURES ANILINE

○ POINTS EXPERIMENTAUX

COURBE CALCULEE

MELANGE DE REFERENCE



D - PREVISION DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

DE SYSTEMES TERNAIRES (1), (2), (3)

1 - GENERALITES

2 - SYSTEMES D'EQUATIONS A L'EQUILIBRE

3 - METHODE DE CALCUL DES LIGNES D'EQUILIBRE TERNAIRE

Figure I3

1 - GENERALITES

Dans toute l'étude qui suit, nous considérons le système ternaire comme constitué de trois mélanges binaires indépendants, et nous supposons à nouveau que chaque solution peut être représentée à l'aide de l'équation empirique de REDLICH et KISTER ; cette équation ternaire écrite en B 4 - I4 fait apparaître d'une part les paramètres binaires

B(1), C(1) et D(1) relatifs au système binaire	I - 2
B(2), C(2) et D(2)	" " " " 2 - 3
B(3), C(3) et D(3)	" " " " 3 - 1

et d'autre part une constante ternaire K.

Dans tous les cas, nous avons essayé en premier lieu de prévoir l'équilibre ternaire à partir de la connaissance des seuls systèmes binaires, c'est-à-dire des constantes B(I), C(I), D(I). Eventuellement, pour améliorer l'accord entre les valeurs calculées et celles données par l'expérience, nous introduisons une ou plusieurs données ternaires (généralement une seule ligne d'équilibre ternaire suffit) qui nous permettront de calculer la constante ternaire K, ou certains paramètres B(I), C(I) ou D(I).

2 - SYSTEMES D'EQUATIONS A L'EQUILIBRE

A l'équilibre, on peut écrire le système

$$\begin{cases} a(1,1) = a(1,2) \\ a(2,1) = a(2,2) \\ a(3,1) = a(3,3) \end{cases}$$

D 2 - I

Ceci exprime que lorsque 2 phases 1 et 2 sont en équilibre, l'activité du constituant I (I = 1 à 3) - pour système ternaire - est la même dans ces deux phases.

Avec $a(I, J) = x(I, J) \cdot \gamma(I, J)$

et $\gamma(I) = f(x(1), x(2), x(3), B(I), C(I), D(I), K) \quad I = 1 \text{ à } 3$

on peut encore écrire le système D 2 - I sous la forme

$$\begin{cases} \log \frac{x(1,1)}{x(1,2)} = \log \gamma(1,2) - \log \gamma(1,1) \\ \log \frac{x(2,1)}{x(2,2)} = \log \gamma(2,2) - \log \gamma(2,1) \\ \log \frac{x(3,1)}{x(3,2)} = \log \gamma(3,2) - \log \gamma(3,1) \end{cases}$$

$\log \gamma(I)$ est explicité en B 4 - 14, en fonction de $x(1), x(2), x(3), B(I), C(I), D(I)$ avec $I = 1 \text{ à } 3$ et K .

Il y a deux façons de considérer le système D 2 - 2

I° - Les paramètres $B(I), C(I), D(I)$ et K sont donnés.

Leur connaissance permettra alors les prévisions et interpolation d'équilibre.

Le développement de REDLICH et KISTER nous permet à l'aide de B 4 - 14 de calculer le coefficient d'activité γ pour les diverses valeurs de $x(I)$.

Le système D 2 - 2 peut donc s'écrire en fonction des 4 variables indépendantes $x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)$

où $x(I, J)$ représente la fraction molaire du constituant I dans la phase J.

soit :

$$\begin{cases} x(1,1) \cdot 10^{\log \gamma(1,1)} - x(1,2) \cdot 10^{\log \gamma(1,2)} = F_1(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) = 0 \\ x(2,1) \cdot 10^{\log \gamma(2,1)} - x(2,2) \cdot 10^{\log \gamma(2,2)} = F_2(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) = 0 \\ (1 - x(1,1) - x(2,1)) \cdot 10^{\log \gamma(3,1)} - (1 - x(1,2) - x(2,2)) \cdot 10^{\log \gamma(3,2)} = F_3(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) = 0 \end{cases}$$

Deux points $x(1,1)$, $x(2,1)$ et $x(1,2)$, $x(2,2)$ vérifiant le système D 2 - 3 seront dits conjugués puisqu'ils représentent la composition de deux phases en équilibre. Le problème du calcul des lignes d'équilibre qui sera exposé au paragraphe suivant consiste donc à trouver l'ensemble des couples de valeurs $x(1,1)$, $x(2,1)$ et $x(1,2)$, $x(2,2)$ vérifiant le système D 2 - 4

2° - Nous connaissons une ligne d'équilibre, soit le couple de points conjugués $x(1,1)$, $x(2,1)$ et $x(1,2)$, $x(2,2)$. Alors le système D 2 - 3, résultant de la connaissance d'une ligne d'équilibre ternaire, fournit trois relations linéaires entre les 10 paramètres

$$B(1), C(1), D(1)$$

$$B(2), C(2), D(2)$$

$$B(3), C(3), D(3)$$

...

Nous exposerons plus loin les méthodes de détermination de ces 10 constantes à partir des données binaires ou de données ternaires

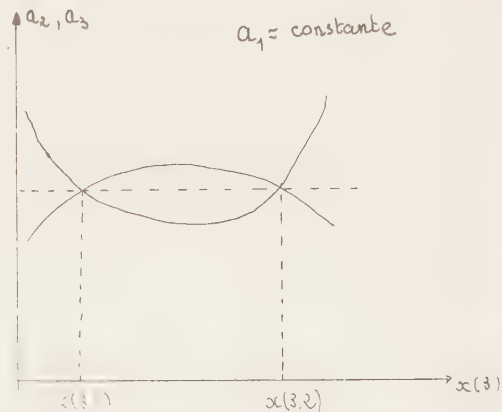
3 - METHODE DE CALCUL DES LIGNES D'EQUILIBRE TERNAIRE

Nous avons employé une première méthode qui consiste à calculer l'activité de chacun des constituants en tous les points du système ternaire ; deux points conjugués sont tels qu'ils vérifient le système D 2 - I.

Nous nous sommes donc déplacés le long d'une ligne $a_1 = \text{constante}$, et nous avons déterminé graphiquement le couple de valeurs $x(3,1)$ et $x(3,2)$ tel que l'on ait

$$a(2,1) = a(2,2)$$

$$a(3,1) = a(3,2)$$



Si l'on porte, en représentation triangulaire, le couple $x(3,1)$ et $x(3,2)$ sur la courbe $a_{(1)} = \text{cte}$, on détermine une ligne d'équilibre. En se déplaçant sur d'autres courbes $a_{(1)} = \text{cte}$, on obtient d'autres lignes d'équilibre.

En annexe I2, cette méthode de calcul est exposée en détail ; on y trouvera des tableaux donnant les valeurs des activités pour les trois constituants, ainsi que les constructions graphiques appliquées au système N-Heptane, Méthylcyclohexane, Ethyl triéthylène glycol (étudié par RIPAÏ (16) et conduisant aux lignes d'équilibre).

Cette méthode est longue puisqu'elle comporte une partie de calcul machine (calcul des activités) et une partie de constructions graphiques (détermination des lignes d'équilibre).

Une autre méthode de résolution du système D 2 - 3, plus rapide et plus élégante, a donc été mise au point à l'I.F.P. par MM. JACQUARD, VIGNES, RENON et KOSKAS.

Le principe de cette méthode est exposé ci-dessous.

Si l'on réécrit le système D 2 - 4, il vient :

$$\begin{cases} F_1(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) = 0 \\ F_2(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) = 0 \\ F_3(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) = 0 \end{cases} \quad \text{D 3 - I}$$

Nous avons un système non linéaire de 3 équations à 4 inconnues. On se fixe arbitrairement l'une d'entre elles, $x(2,2)$ par exemple, et on résout ce système par approximations successives en partant d'un couple de points quelconques.

Si l'on applique le développement de TAYLOR à chacune des fonctions du système D 3 - I en négligeant les termes du second ordre et les termes supérieurs, on obtient (voir rapport IFP N° 10.383 pour les détails de calcul)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_1}{\partial x(1,1)} \Delta x(1,1) + \frac{\partial F_1}{\partial x(2,1)} \Delta x(2,1) + \frac{\partial F_1}{\partial x(1,2)} \Delta x(1,2) = - \frac{\partial F_1}{\partial x(2,2)} \Delta x(2,2) - F_1(x(I,J)) \\ \frac{\partial F_2}{\partial x(1,1)} \Delta x(1,1) + \frac{\partial F_2}{\partial x(2,1)} \Delta x(2,1) + \frac{\partial F_2}{\partial x(1,2)} \Delta x(1,2) = - \frac{\partial F_2}{\partial x(2,2)} \Delta x(2,2) - F_2(x(I,J)) \\ \frac{\partial F_3}{\partial x(1,1)} \Delta x(1,1) + \frac{\partial F_3}{\partial x(2,1)} \Delta x(2,1) + \frac{\partial F_3}{\partial x(1,2)} \Delta x(1,2) = - \frac{\partial F_3}{\partial x(2,2)} \Delta x(2,2) - F_3(x(I,J)) \end{array} \right.$$

D 3 - 2

avec $I = 1 \text{ à } 2$ et $J = 1 \text{ à } 2$

On part de 4 valeurs $x(1,1)$, $x(2,1)$, $x(1,2)$, $x(2,2)$ non nulles.

Deux cas peuvent se rencontrer :

a) le système D 3 - 1 n'est pas vérifié

On fixe alors $x(2,2)$ et l'on résout ce système par la méthode de NEWTON (itérations). Cela revient à trouver $x(1,1)$, $x(1,2)$, $x(2,1)$ tels que

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1(x(1,1) + \Delta x(1,1), x(2,1) + \Delta x(2,1), x(1,2) + \Delta x(1,2), x(2,2)) = 0 \\ F_2(x(1,1) + \Delta x(1,1), x(2,1) + \Delta x(2,1), x(1,2) + \Delta x(1,2), x(2,2)) = 0 \\ F_3(x(1,1) + \Delta x(1,1), x(2,1) + \Delta x(2,1), x(1,2) + \Delta x(1,2), x(2,2)) = 0 \end{array} \right.$$

D 3 - 3

$\Delta x(I,J)$ étant les solutions du système D 3 - 2, et ce autant de fois qu'il sera nécessaire. Quand le couple de valeurs $x(I,J)$ est trouvé, nous déterminons une ligne d'équilibre. Pour calculer les autres, nous opérons par approximations successives : on se fixe un $\Delta x(2,2)$ et on résout le système D 3 - 2 où les inconnues sont toujours

$$\begin{array}{l} \Delta x(1,1) \\ \Delta x(1,2) \\ \Delta x(1,3) \end{array} \quad \text{mais dans ce cas, les expressions} \quad \left. \begin{array}{l} F_1(x(I,J)) \\ F_2(x(I,J)) \\ F_3(x(I,J)) \end{array} \right\} \text{ sont nulles puisque}$$

nous partons précisément d'un couple de valeurs vérifiant D 3 - 1. La résolution

conduit à une nouvelle ligne d'équilibre, soit quatre valeurs $x(1,1)$, $x(2,1)$, $x(1,2)$ et $x(2,2)$. Nous recommençons ensuite le calcul de manière analogue

b) le système D 3 - 1 est vérifié

A partir de ces points situés sur une ligne d'équilibre, nous allons chercher par approximations successives les points qui se placent sur la ligne d'équilibre voisine, à $\Delta x(2,2)$ de la précédente ; on cherche donc $\Delta x(1,1)$, $\Delta x(2,1)$, $\Delta x(1,2)$ qui vérifient le système D 3 - 2 et on poursuit comme précédemment.

Les deux cas rencontrés peuvent se réduire au système suivant

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial x(1,1)} \Delta x(1,1) + \frac{\partial F_1}{\partial x(2,1)} \Delta x(2,1) + \frac{\partial F_1}{\partial x(1,2)} \Delta x(1,2) &= -\alpha \frac{\partial F_1}{\partial x(2,2)} + j F_1(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) \\ \frac{\partial F_2}{\partial x(1,1)} \Delta x(1,1) + \frac{\partial F_2}{\partial x(2,1)} \Delta x(2,1) + \frac{\partial F_2}{\partial x(1,2)} \Delta x(1,2) &= -\alpha \frac{\partial F_2}{\partial x(2,2)} + j F_2(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) \\ \frac{\partial F_3}{\partial x(1,1)} \Delta x(1,1) + \frac{\partial F_3}{\partial x(2,1)} \Delta x(2,1) + \frac{\partial F_3}{\partial x(1,2)} \Delta x(1,2) &= -\alpha \frac{\partial F_3}{\partial x(2,2)} + j F_3(x(1,1), x(1,2), x(2,1), x(2,2)) \end{aligned}$$

D 3 - 4

Dans le cas du a) on fait $\alpha = 0$ $j = -1$

b) on fait $\alpha = \Delta x(2,2)$ $j = 0$

Le système D 3 - 4 et les précédents traduisent l'égalité des activités ; pour l'utiliser, nous avons explicité les fonctions F en y introduisant le développement de REDLICH et KISTER (fonction Q).

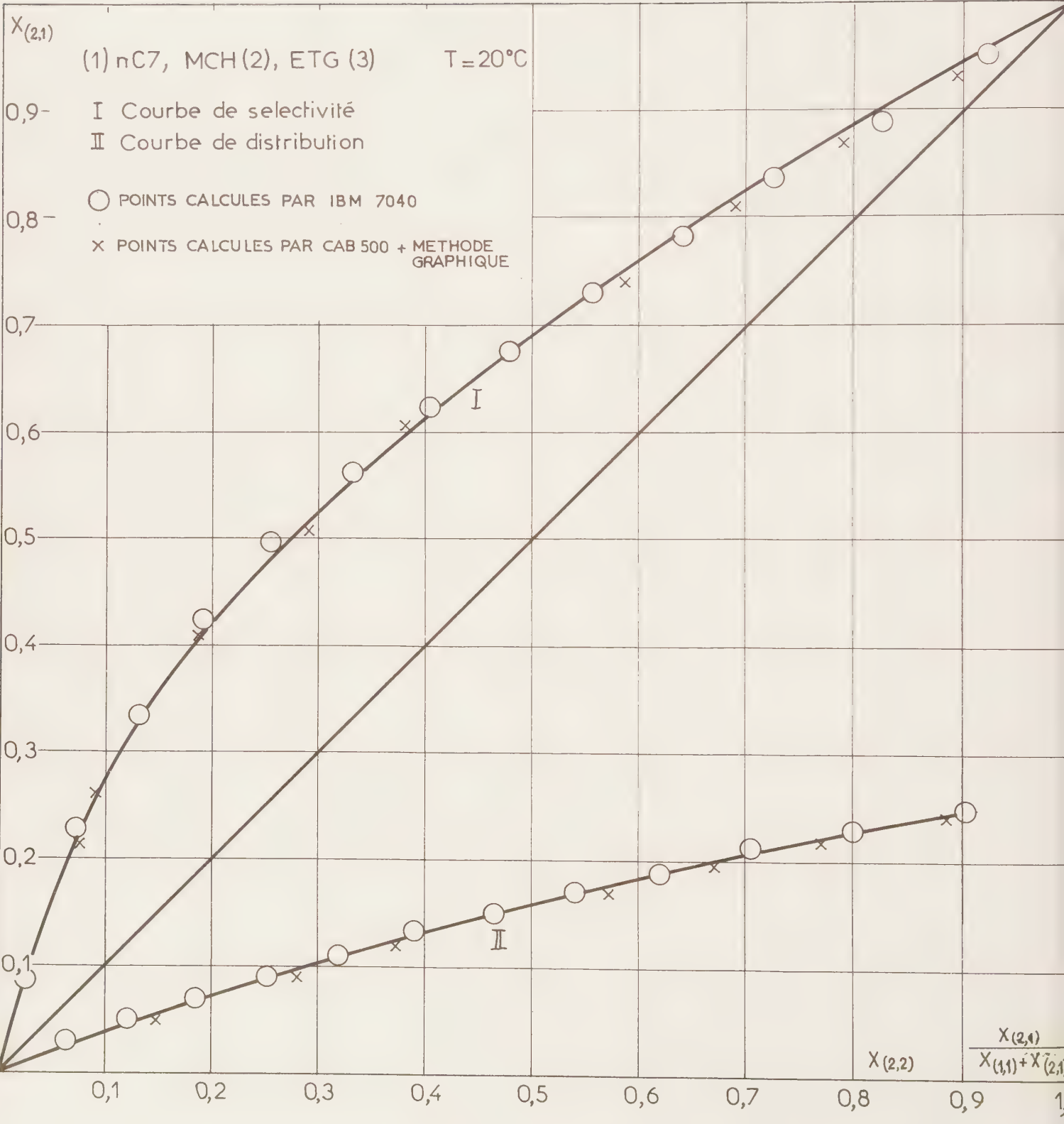
Cette fonction Q a pour valeur

$$Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} + K x(1) x(2) x(3) \text{ avec } Q_{12} \text{ donné par B.4 -}$$

La fonction Q étant tout à fait symétrique par rapport aux trois constituants pris deux à deux, il est intéressant de ne pas rompre la symétrie et de faire figurer sur les formules les 3 constituants par leurs fractions molaires $x(1)$, $x(2)$, $x(3)$. En particulier, pour le calcul des fonctions F, nous

avons besoin des dérivés premières et secondes de Q ; on montrera (rapports intérieurs I.F.P. N°^s 10.383 et 10.781) comment à partir de l'une d'entre elles on peut déduire toutes les autres. Nous avons comparé sur la figure B3 page 74 les deux méthodes de calcul, et on peut voir que l'accord entre les deux méthodes est parfait ; la seule différence réside dans la durée de calcul. Avec l'ordinateur IBM 7090, il faut moins de 20 secondes pour obtenir 10 lignes d'équilibre alors que la première méthode proposée demande un minimum de 3 heures de calcul sur CAB 500, 5 heures de calcul d'interpolation (à la main) et de construction graphique.

$\frac{X_{(2,2)}}{X_{(2,2)} + X_{(1,2)}}$ Fig. 13



E - APPLICATION AUX SYSTEMES TERNAIRES

1 - CAS DES SYSTEMES OUVERTS

α) Détermination des 10 paramètres de REDLICH et KISTER - à partir des données binaires uniquement

β) Détermination des 10 paramètres de REDLICH et KISTER à partir des données binaires et d'une ligne d'équilibre ternaire

Tableau récapitulatif N° 6

γ) Systèmes étudiés

Tableau récapitulatif N° 7

δ) Résultats du calcul

ϵ) Interprétation des résultats

η) Conclusions (Fig. 14 à 24)

2 - CAS DES SYSTEMES FERMES

α) Détermination des paramètres de REDLICH et KISTER - à partir des données binaires uniquement

β) Détermination des paramètres de REDLICH et KISTER à partir des données binaires et d'une ligne d'équilibre ternaire

γ) Systèmes étudiés

Tableaux récapitulatifs N° 8 et 9

δ) Résultats du calcul - Interprétation

1) Préviation à partir de données binaires

2) Préviation à partir de données binaires et d'une ligne d'équilibre

ϵ) Conclusions (Fig. 25 à 34)

On distingue les systèmes :
ouverts, dont les isothermes de miscibilité sont à deux branches
fermés, dont les isothermes de miscibilité sont à une branche continue.

Si on désigne par (1), (2) et (3) les 3 composants du mélange, nous définirons le système ternaire correspondant, constitué par les 3 mélanges binaires 1-2, 2-3, 3-1, par l'appellation (1) - (2) - (3).

Dans tous les cas, il faudra, pour pouvoir calculer les lignes d'équilibre, déterminer les 10 paramètres de REDLICH et KISTER.

1 - CAS DES SYSTEMES OUVERTS

α) Détermination des 10 paramètres de REDLICH et KISTER - à partir des données binaires uniquement.

- Côté 1 - 2

Dans chacun des 13 systèmes étudiés, le côté 1 - 2, constitué de mélanges de paraffines et de naphtènes, a été considéré comme idéal, donc

$$B(1) = C(1) = D(1) = 0$$

- Côté 2 - 3 et côté 3 - 1

Nous retiendrons respectivement les paramètres $B(2)$, $C(2)$ et $B(3)$, $C(3)$ que nous calculerons par résolution du système C 2 - 2 ; les paramètres $D(2)$, $D(3)$ et K seront posés égaux à 0.

Comme on pourra le constater, la détermination des paramètres de UNIQUAC n'a fait intervenir que la donnée des solubilités binaires mutuelles.

β) Détermination des 10 paramètres à partir des données binaires et d'une ligne d'équilibre ternaire

- Côté 1 - 2

Les hypothèses faites au paragraphe α) restent les mêmes, ce qui nous permet d'annuler les constantes $B(1)$, $C(1)$ et $D(1)$.

Les 7 constantes restantes vont être calculées en résolvant un système de 7 équations à 7 inconnues. En effet :

- la connaissance des solubilités binaires mutuelles sur le côté 2 - 3 permet de déterminer deux relations linéaires du type $C \ 2 - 2$ entre les 3 paramètres $B(2)$, $C(2)$ et $D(2)$,
- la connaissance des solubilités binaires mutuelles sur le côté 3 - 1 permet de déterminer deux relations linéaires du type $C \ 2 - 2$ entre les 3 paramètres $B(3)$, $C(3)$ et $D(3)$,
- la connaissance d'une ligne d'équilibre permet de déterminer 3 relations linéaires du type $D \ 2 - 2$ entre ces 6 constantes et la constante ternaire K ; il ne reste plus qu'à résoudre un système de 7 équations à 7 inconnues.

Nous résumons ces divers cas sur le tableau ci-après :

MODE DE DETERMINATION
DES PARAMETRES DE REDLICH ET KISTER
POUR LES SYSTEMES OUVERTS

	Prévision à partir des solubilités binaires	Prévision à partir des : binaires et d'une ligne : d'équilibre
Côté 1 - 2	$B(1) = C(1) = D(1) = 0$	$B(1) = C(1) = D(1) = 0$
Côté 2 - 3	2 relations entre B(2) et C(2) $D(2) = 0$	2 relations entre B(2), C(2), D(2)
Côté 3 - 1	2 relations entre B(3) et C(3) $D(3) = 0$	2 relations entre B(3) C(3), D(3)
Ligne d'équilibre: ternaire	pas de ligne d'équilibre $K = 0$	1 ligne d'équilibre 3 relations entre B(2), C(2), D(2) B(3), C(3), D(3) K

TABLEAU N° VI

γ) Systèmes étudiés

Nous avons appliqué nos méthodes de prévision aux 10 systèmes suivants (données de la littérature).

S Y S T E M E		Référence	Température
		bibliographique:	
Heptane(1), Méthyl cyclohexane(2), Aniline(3)		38	10°C
"	"		25°C
"	"		39°C
Heptane(1), Méthyl cyclohexane(2), Diéthylsulfoxyde(3) (DESO)		16	20°C
"	Dipropylène glycol(3) (DPG)		25°C
"	Alcool dioxannique(3) (AD)		40°C
"	Phthalate de Méthyle(3) (MP)		30°C
"	Ethyltriéthylène glycol(3) (ETG)		20°C
Heptane(1), Cyclohexane(2), Furfuro(3)		25	30°C
Heptane(1), Cyclohexane(2), Furfuro(3)			60°C

Nous présentons dans le tableau N° 7 page (partie gauche), les valeurs $B(2)$, $C(2)$ et $B(3)$, $C(3)$ calculées à partir des solubilités binaires mutuelles sur les côtés 2 - 3 et 3 - 1 partiellement miscibles. Dans ce cas, nous avons évidemment $B(1) = C(1) = D(1) = 0$ car le mélange 1 - 2 est idéal et $B(2) = D(2) = C(3) = 0$, car nous ne retenons que les paramètres B et C pour décrire le comportement des mélanges binaires partiellement miscibles.

Sur la partie droite de ce même tableau, nous avons calculé les 7 paramètres autres que $B(1)$, $C(1)$ et $D(1)$ qui restent égaux à 0, à partir des solubilités binaires mutuelles et d'une ligne d'équilibre ternaire.

Nous avons construit pour les 10 systèmes du Tableau N° 7 les courbes de sélectivité et de distribution et nous y avons placé les points expérimentaux voir fig. 14 à 24.

8) Résultats du calcul

Les paramètres B , C , D et K étant déterminés, nous avons calculé pour les 10 systèmes ci-dessus, l'équilibre complet. Les tableaux des résultats (lignes d'équilibre et coefficient de sélectivité) se trouvent en annexe N° 10.

Ainsi à titre d'exemple, on trouvera en page 33 le tableau des résultats tel qu'il est imprimé par l'ordinateur.

Sur la partie supérieure de ce tableau, les résultats sont relatifs à l'équilibre et calculés à partir des seules données binaires.

En bas de ce tableau, les résultats sont calculés pour le même système mais avec la donnée supplémentaire d'une ligne d'équilibre ternaire.

Pour tous ces systèmes, nous avons caractérisé le diagramme d'équilibre par :

$$- \text{ la courbe de sélectivité : } Y(2,2) = f(Y(2,1))$$

TABLEAU N° VII

VALEURS CALCULEES DES PARAMETRES DE REDLICH ET KISTER A PARTIR

des solubilités binaires mutuelles

des solubilités binaires mutuelles
et d'une ligne d'équilibre ternaireB(1)=C(1)=D(1)= 0
D(2)=D(3)=K= 0

B(1)-C(1)=D(1)= 0

B(2)	B(3)	C(2)	C(3)	T° C	Nom du système	T° C	B(2)	B(3)	C(2)	C(3)	D(2)	D(3)	K
1,2768	1,5026	0,0832	0,0870	10		10	1,2141	2,3590	0,0949	1,1612	- 0,0891	- 2,4081	- 1,3357
1,0826	1,3341	0,0366	0,0807	25	NC7(1), MCH(2), Aniline(3)	25	1,0828	1,5252	0,0288	0,3672	0,075	- 0,7136	- 0,5031
0,8995	1,1992	- 0,0009	0,0769	39		39	0,9569	1,2862	- 0,0005	0,2634	0,0718	- 0,5673	- 0,4420
0,8086	1,3284	0,8079	- 0,5084	20	NC7(1), MCH(2), DMSO(3)	20	0,9684	1,3416	0,5313	- 0,4788	0,2245	- 0,4092	0,8841
1,1985	1,5389	0,5079	- 0,3397	40	NC7(1), MCH(2), Alcool dioxannique(3)	40	1,1947	1,8886	0,4595	0,0484	0,0699	- 1,3319	0,9516
1,1572	1,6434	1,0144	- 0,8437	25	NC7(1), MCH(2) Dipropylène glycol(3)	25	1,2036	1,6414	0,6932	- 0,8461	0,3582	0,0142	1,0762
1,0000	1,2684	0,3345	- 0,246	30	NC7(1), MCH(2), Phthalate de Méthyle(3)	30							
1,1843	1,3579	0,1561	0,0000	30	NC7(1), C6H12(2), Furfuro(3)	30	1,1789	1,3650	0,1481	0,0097	0,0252	- 0,0267	0,1363
0,9426	1,1575	0,0935	0,0255	60	NC7(1), C6H12(2), Furfuro(3)	60	0,9638	1,1561	0,0772	0,0216	0,0370	0,0165	0,0437
0,4371	1,3387	1,1655	- 0,7010	20	NC7(1), MCH(2) Ethyltriéthylène glycol(3)	20	0,6672	1,3004	0,8600	- 0,6477	0,2027	- 1,8570	2,4530

$Y(2,1)$ et $Y(2,2)$ désignent les fractions molaires du constituant 2 dans respectivement le raffinat et l'extrait débarrassés du solvant 3 ; on peut donc écrire :

$$Y(2,1) = \frac{X(2,1)}{X(1,1) + X(2,1)}$$

$$\text{et } Y(2,2) = \frac{X(2,2)}{X(1,2) + X(2,2)}$$

$$\text{avec } Y(1,1) = 1 - Y(2,1)$$

$$\text{et } Y(1,2) = 1 - Y(2,2)$$

La courbe de sélectivité traduit pour un solvant donné l'aptitude à l'extraction d'un des deux composants du mélange de départ préférentiellement à l'autre.

Nous avons également calculé le coefficient de sélectivité

$$\text{BETA} = \frac{Y(2,2)/Y(1,2)}{Y(2,1)/Y(1,1)}$$

$$\text{- la courbe de distribution } X(2,2) = f X(2,1)$$

Elle rend compte de la distribution du soluté dans les phases extrait et raffinat.

2) Interprétation des résultats

L'examen des courbes de sélectivité et de distribution, expérimentales d'une part et calculées d'autre part, nous fait distinguer deux types de systèmes :

1° - ceux dont les solubilités binaires mutuelles sont faibles

$$0 < x(1,2) < 0,20$$

NC7(1),CYCLOHEXANE(2),FURFUROL(3) T=25C

COEFFICIENTS DE REDLISH ET KISTER

B(1)	B(2)	B(3)	C(1)	C(2)	C(3)	D(1)	D(2)	D(3)	K
-0.	1.1843	1.3579	-0.	0.1561	0.0000	-0.	-0.	-0.	-0.

CALCUL DES LIGNES D'EQUILIBRE

X(1,1)	X(1,2)	X(2,1)	X(2,2)	X(3,1)	X(3,2)	Y(1,1)	Y(1,2)	Y(2,1)	Y(2,2)	BETA
0.7204	0.0500	0.2134	0.0282	0.0662	0.9218	0.7715	0.6395	0.2285	0.3605	1.9028
0.5786	0.0425	0.3527	0.0482	0.0688	0.9093	0.6213	0.4685	0.3787	0.5315	1.8611
0.4462	0.0345	0.4836	0.0682	0.0702	0.8973	0.4799	0.3357	0.5201	0.6643	1.8254
0.3216	0.0260	0.6081	0.0882	0.0703	0.8858	0.3459	0.2278	0.6541	0.7722	1.7926
0.2030	0.0171	0.7277	0.1082	0.0693	0.8747	0.2181	0.1367	0.7819	0.8633	1.7617
0.0891	0.0078	0.8437	0.1282	0.0673	0.8640	0.0955	0.0574	0.9045	0.9426	1.7331

NC7(1),CYCLOHEXANE(2),FURFUROL(3) T=25C

COEFFICIENTS DE REDLISH ET KISTER

B(1)	B(2)	B(3)	C(1)	C(2)	C(3)	D(1)	D(2)	D(3)	K
-0.	1.1789	1.3650	-0.	0.1481	0.0097	-0.	0.0212	-0.0267	0.1353

CALCUL DES LIGNES D'EQUILIBRE

X(1,1)	X(1,2)	X(2,1)	X(2,2)	X(3,1)	X(3,2)	Y(1,1)	Y(1,2)	Y(2,1)	Y(2,2)	BETA
0.7123	0.0488	0.2246	0.0282	0.0631	0.9230	0.7603	0.6340	0.2397	0.3660	1.8309
0.5662	0.0409	0.3702	0.0482	0.0636	0.9109	0.6047	0.4589	0.3953	0.5411	1.8037
0.4310	0.0327	0.5048	0.0682	0.0642	0.8991	0.4606	0.3140	0.5394	0.6760	1.7817
0.3058	0.0243	0.6295	0.0882	0.0647	0.8875	0.3269	0.2161	0.6731	0.7839	1.7617
0.1897	0.0158	0.7452	0.1082	0.0651	0.8760	0.2029	0.1274	0.7971	0.8720	1.7439
0.0817	0.0071	0.8532	0.1282	0.0652	0.8647	0.0874	0.0525	0.9126	0.9475	1.7283

On constate alors que la prévision des systèmes ternaires à partir des seules données binaires est excellente puisqu'on retrouve, en partant des 4 points de solubilité mutuelle, les points expérimentaux exprimés en terme de sélectivité et de distribution.

C'est le cas pour les mélanges :

- NC7(1), C_6H_{12} (2), Furfurol(3) - fig. 14, page 85
- NC7(1), C_6H_{12} (2), Aniline(3) à 0° et 15° - fig.44 et 45 - Ch.
- NC7(1), MCH(2), Phtalate de Méthyle(3) - fig.15 page 86

L'accord, dans ce dernier cas, est seulement convenable car la solubilité mutuelle du méthyl cyclohexane dans le phtalate de méthyle est de 0,26

- NC7(1), MCH(2), Aniline(3) à $T = 10^\circ$ - fig. 16, page 87

A $T = 10^\circ C$, la courbe de sélectivité calculée présente un léger écart avec la courbe expérimentale mais la courbe de distribution passe par les points expérimentaux. Il est probable que les valeurs expérimentales sont inexactes, d'ailleurs l'introduction d'une ligne d'équilibre ternaire ne permet pas de retrouver les mesures expérimentales contrairement à tous les autres cas.

2° - Ceux dont les solubilités binaires mutuelles ont des valeurs importantes

$$0,2 < x(1,2) < 0,4$$

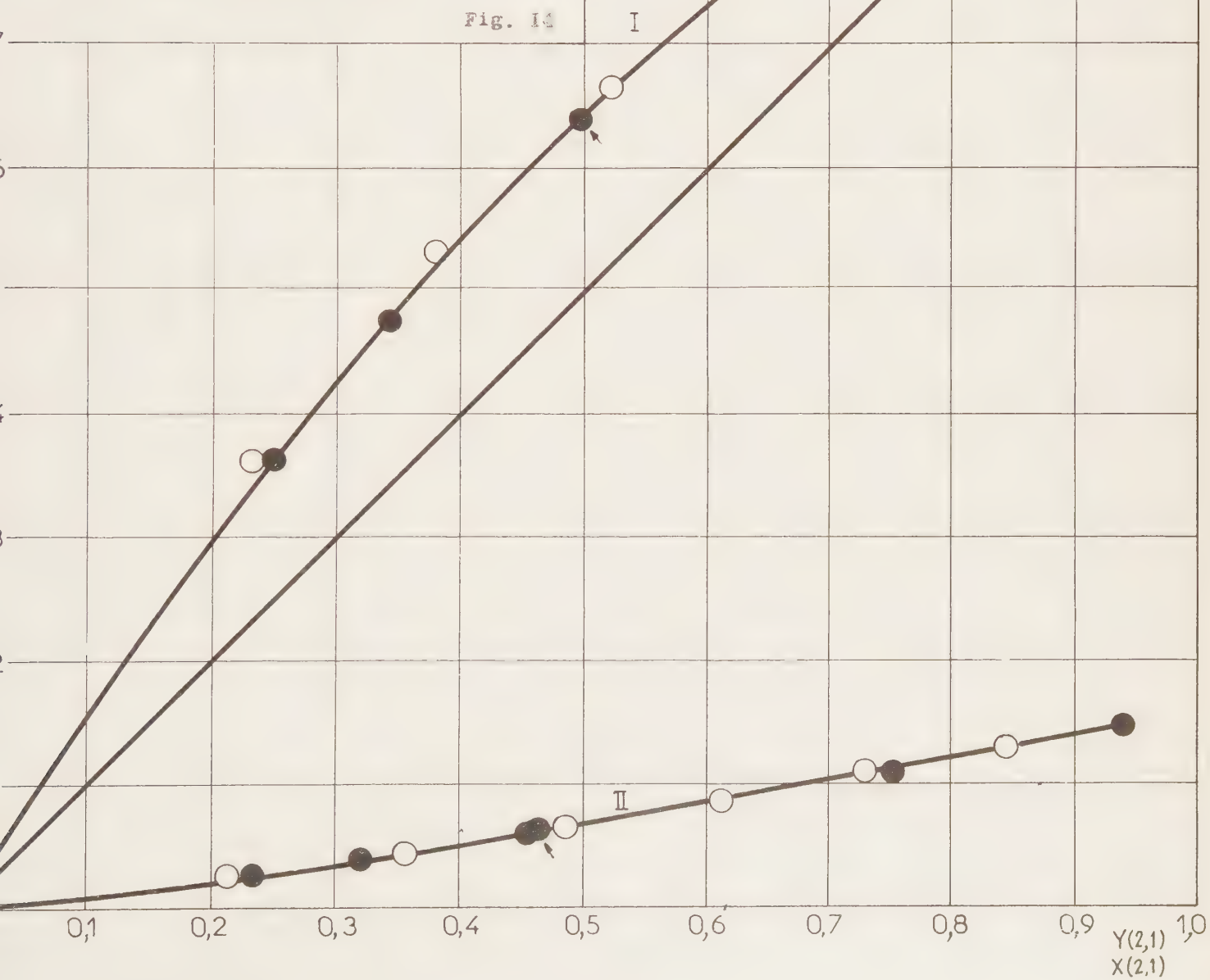
Sur le tableau (p.88), on a classé les systèmes par ordre croissant de la solubilité mutuelle exprimée en fraction molaire du constituant 2 dans le solvant.

,2)
,2)

N HEPTANE(1) CYCLOHEXANE(2)
FURFUROL(3) $T = 30^{\circ}\text{C}$

- COURBE CALCULEE A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES ET D'UNE
LIGNE D'EQUILIBRE
- POINTS CALCULES A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES
- POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 14



$Y(2,2)$
 $X(2,2)$

N HEPTANE(1) METHYLCYCLOHEXANE(2)
 PHTALATE DE METHYLE

 $T = 30^{\circ}\text{C}$

0,9

0,8 ——— COURBE CALCULEE A PARTIR DES
 SOLUBILITES BINAIRES MUTUELLES

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 15

0,7

0,6

0,5

0,4

0,3

0,2

0,1

0,1

0,2

0,3

0,4

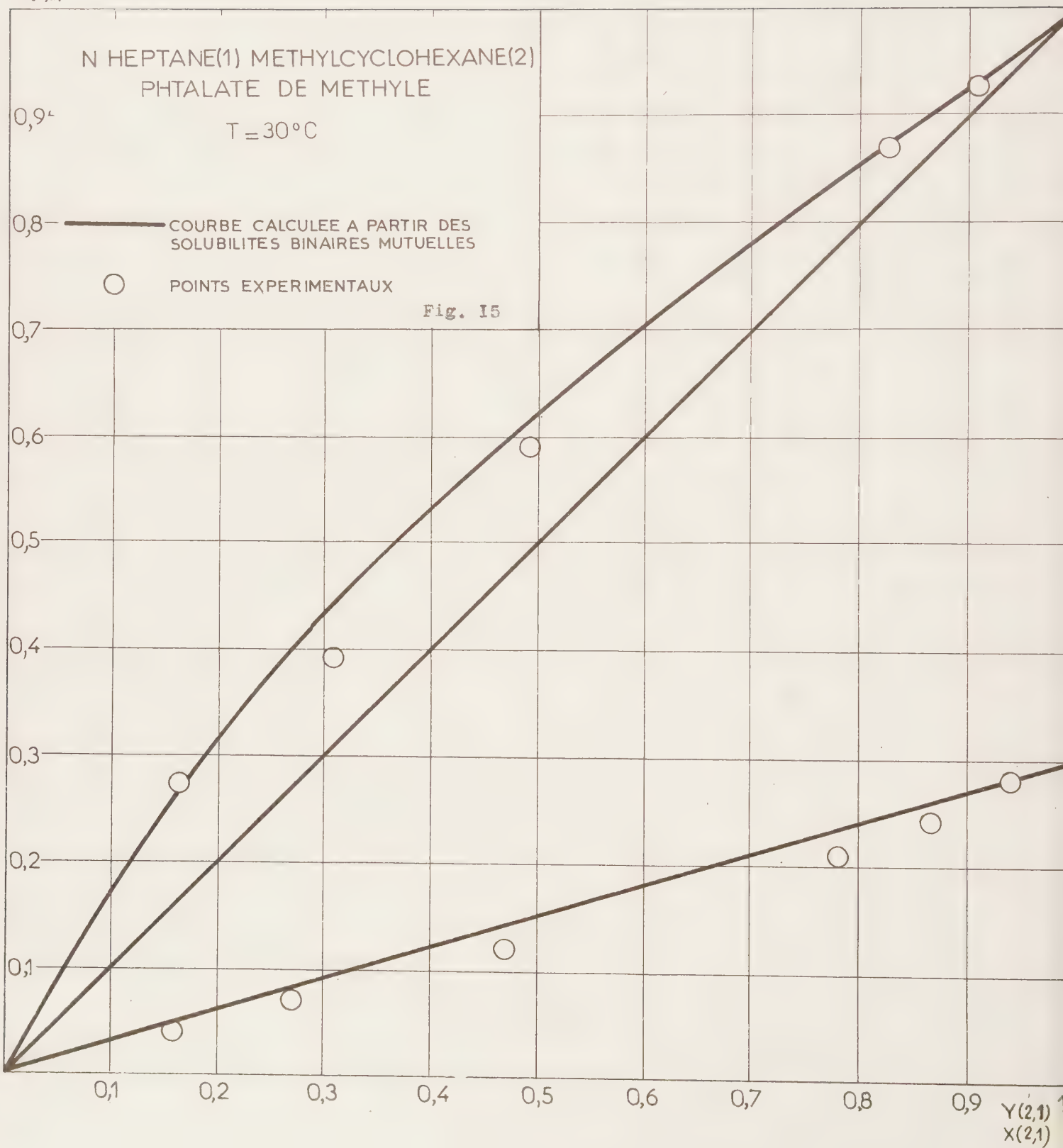
0,5

0,6

0,7

0,8

0,9

 $Y(2,1)$
 $X(2,1)$


N HEPTANE(1) METHYLCYCLOHEXANE(2) ANILINE(3)

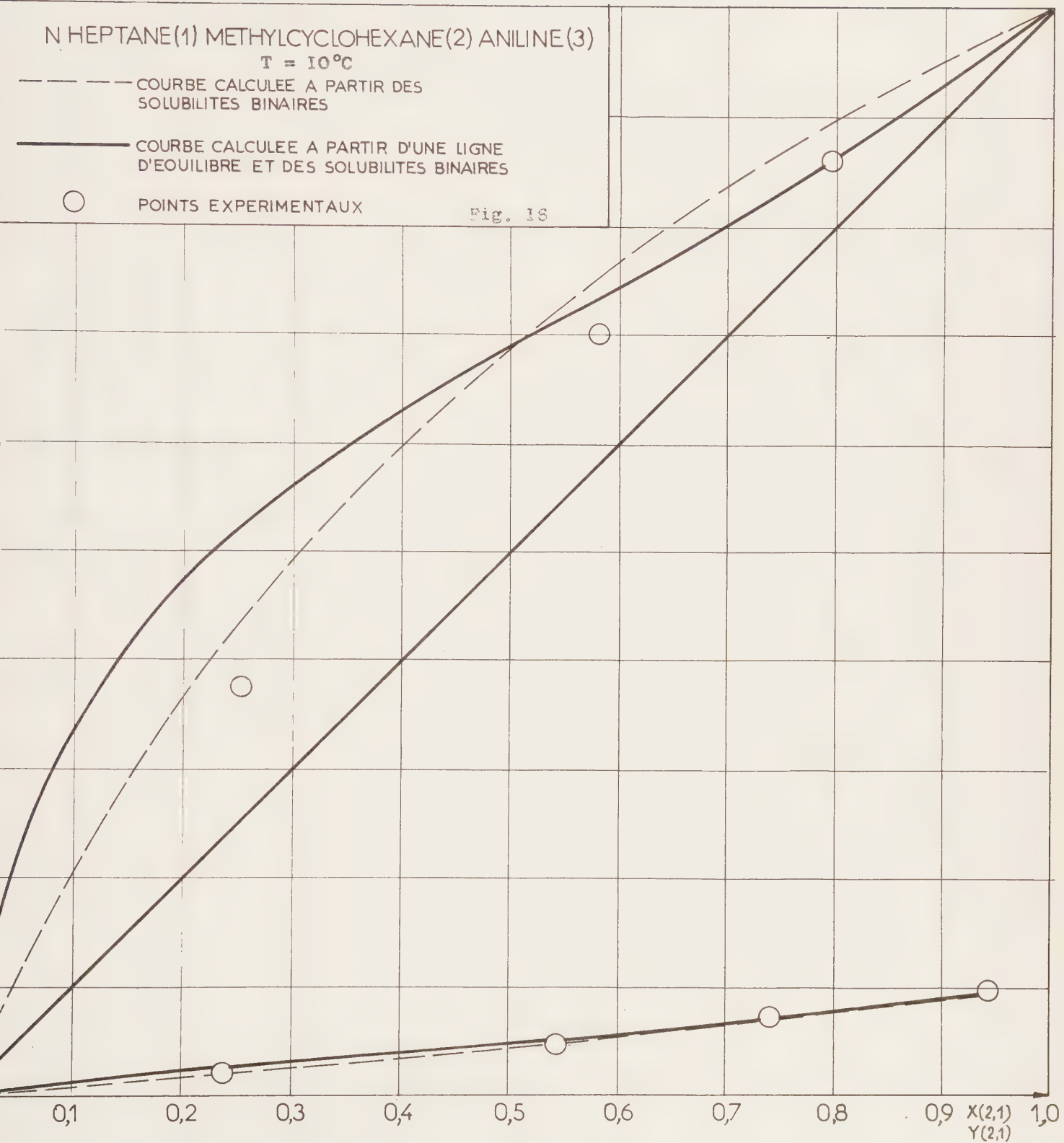
$T = 10^{\circ}\text{C}$

--- COURBE CALCULEE A PARTIR DES SOLUBILITES BINAIRES

— COURBE CALCULEE A PARTIR D'UNE LIGNE D'EQUILIBRE ET DES SOLUBILITES BINAIRES

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 16



Entrent dans cette catégorie les systèmes suivants :

NC7 - MCH - Aniline $T = 25^{\circ}\text{C}$
 NC7 - MCH - Phtalate de Méthyle $T = 30^{\circ}\text{C}$
 NC7 - MCH - Alcool Dioxannique $T = 40^{\circ}\text{C}$
 NC7 - MCH - Aniline $T = 39^{\circ}\text{C}$
 NC7 - C_6H_{12} - Furfurool $T = 60^{\circ}\text{C}$

Ces systèmes ont des solubilités binaires importantes mais ils sont très symétriques.

Pour tous ces systèmes, la prévision à partir des seules données binaires conduit aux conclusions suivantes :

- la courbe de distribution calculée passe par les points expérimentaux ;
- la sélectivité calculée est légèrement plus forte (une moyenne de 20 % pour un coefficient de sélectivité de l'ordre de 1,8).

La prévision est correcte avec l'aniline à 25°C (fig. 17 page 90) et à 39°C (fig. 19 page 92) ainsi qu'avec le phtalate de méthyle. Elle n'est plus valable pour l'alcool dioxannique (fig. 18 page 91) ; cependant, l'introduction d'une ligne d'équilibre ternaire nous permet de retrouver très précisément les valeurs expérimentales exprimées en sélectivité et distribution.

A titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 21, les diagrammes triangulaires calculés et expérimentaux pour le système NC7, MCH, Aniline à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

b) Systèmes asymétriques

Entrent dans cette catégorie les systèmes

NC7, MCH, Dipropylène glycol $T = 25^{\circ}\text{C}$
 NC7, MCH, Diéthylsulfoxyde $T = 20^{\circ}\text{C}$
 NC7, MCH, Ethyl triéthylène glycol $T = 20^{\circ}\text{C}$

$X(2,2)$
 $Y(2,2)$

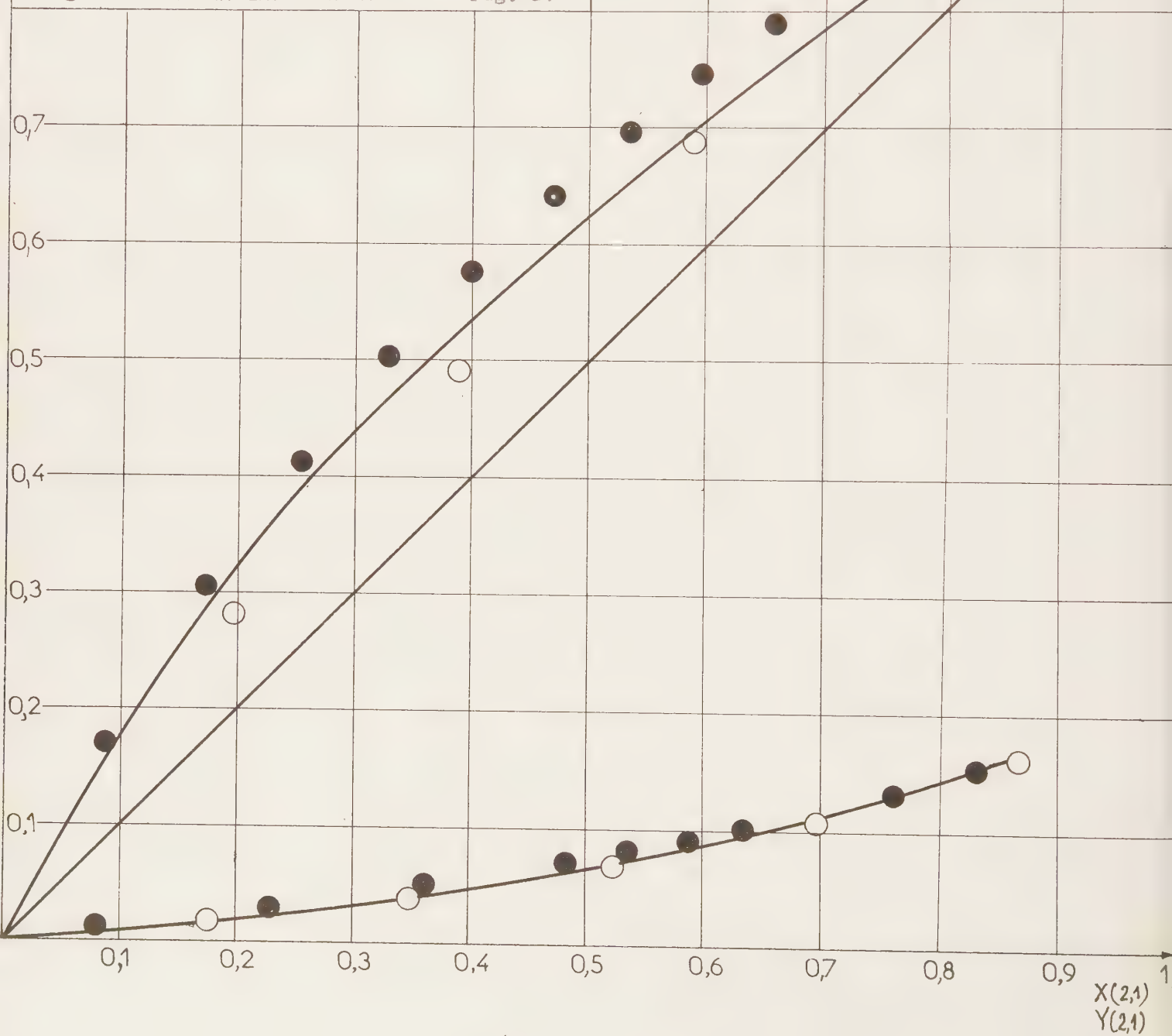
N HEPTANE(1) METHYLCYCLOHEXANE (2),
 ANILINE (3) $T=25^{\circ}\text{C}$

● POINTS CALCULES A PARTIR DES SOLUBILITES
 BINAIRES

— COURBES CALCULEE A PARTIR DES SOLUBILITES
 BINAIRES ET D'UNE LIGNE D'EQUILIBRE

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 17



2,2)
2,2)

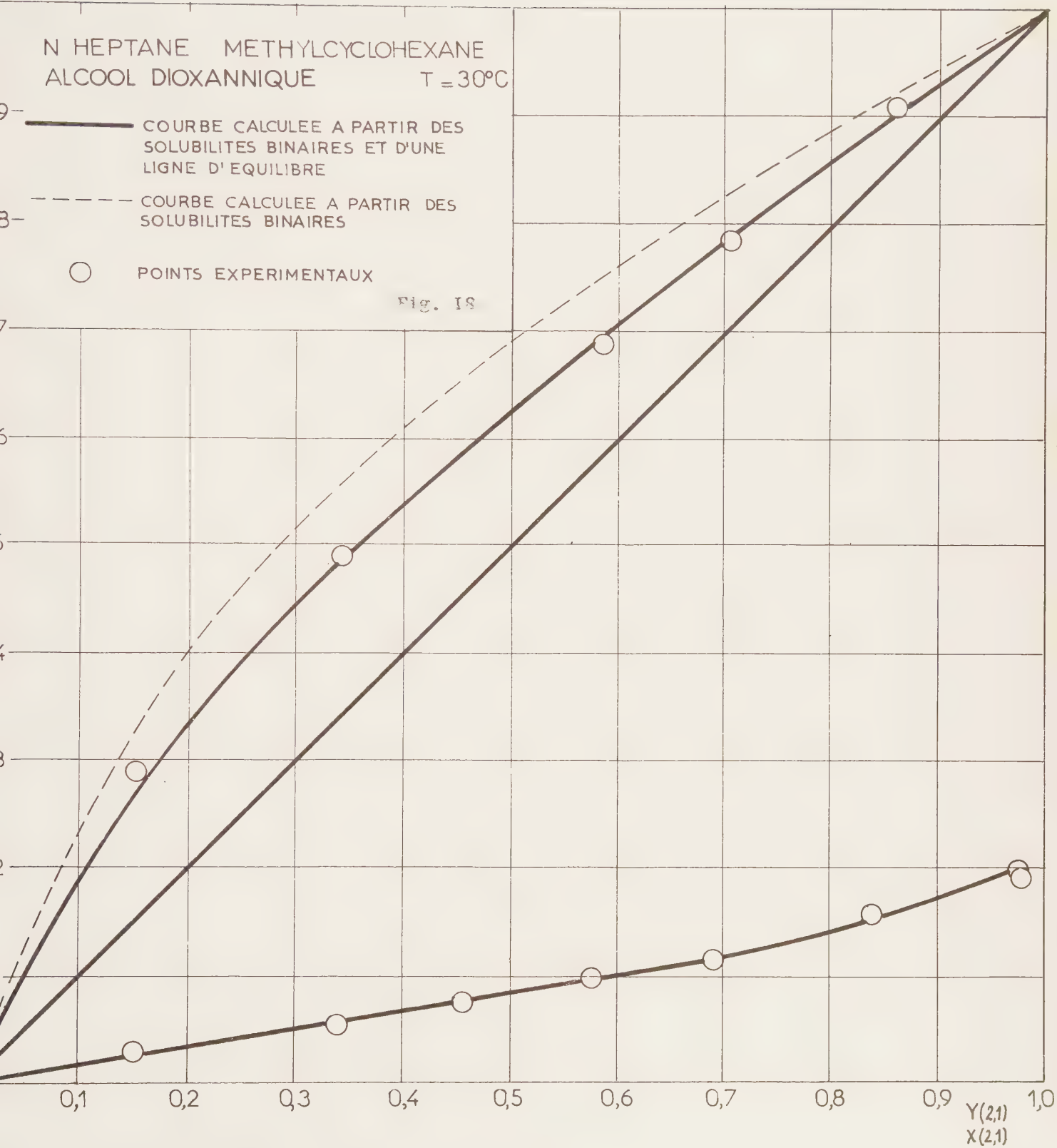
N HEPTANE METHYLCYCLOHEXANE
ALCOOL DIOXANNIQUE $T = 30^{\circ}\text{C}$

— COURBE CALCULEE A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES ET D'UNE
LIGNE D'EQUILIBRE

- - - COURBE CALCULEE A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 18



X(2,2)
Y(2,2)

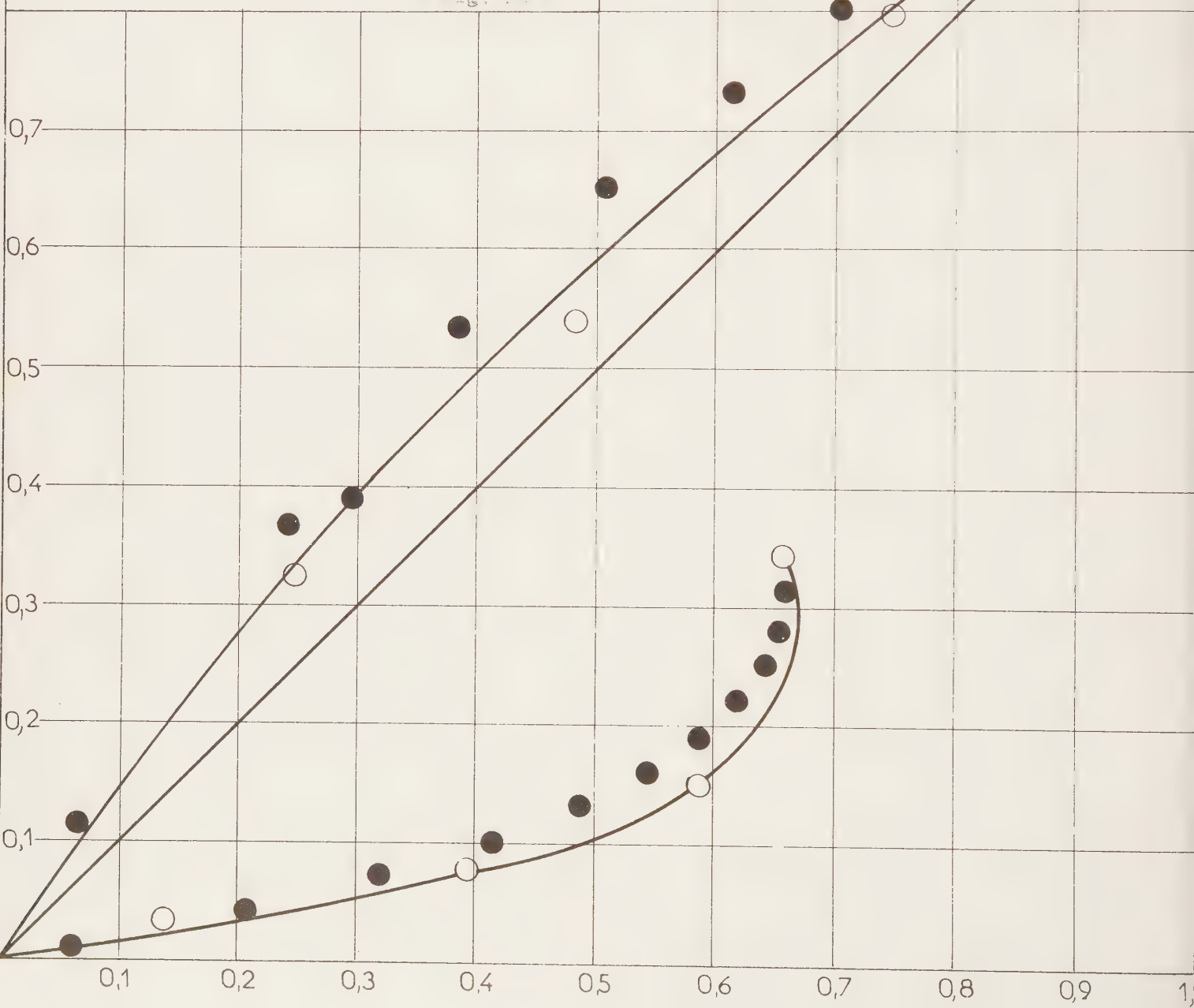
NC7, MCH(2), ANILINE (3) $T=39^{\circ}\text{C}$

● POINTS CALCULES A PARTIR DES SOLUBILITES
BINAIRES

— COURBE CALCULEE A PARTIR D'UNE LIGNE
D'EQUILIBRE ET DES SOLUBILITES BINAIRES

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 70



(2,2)
(2,2)

C₇H₈(1), C₆H₁₂(2), FURFUROL(3) T=60 °C
--- COURBE CALCULEE à PARTIR DES SOLUBILITES
BINAIRES
— COURBE CALCULEE à PARTIR DES SOLUBILITES
BINAIRES et D'UNE LIGNE D'EQUILIBRE
○ POINTS EXPERIMENTAUX
+ POINTS OBTENUS PAR EXTRAPOLATION
DES PARAMETRES B et C EN FONCTION
DE LA TEMPERATURE

Fig. 20

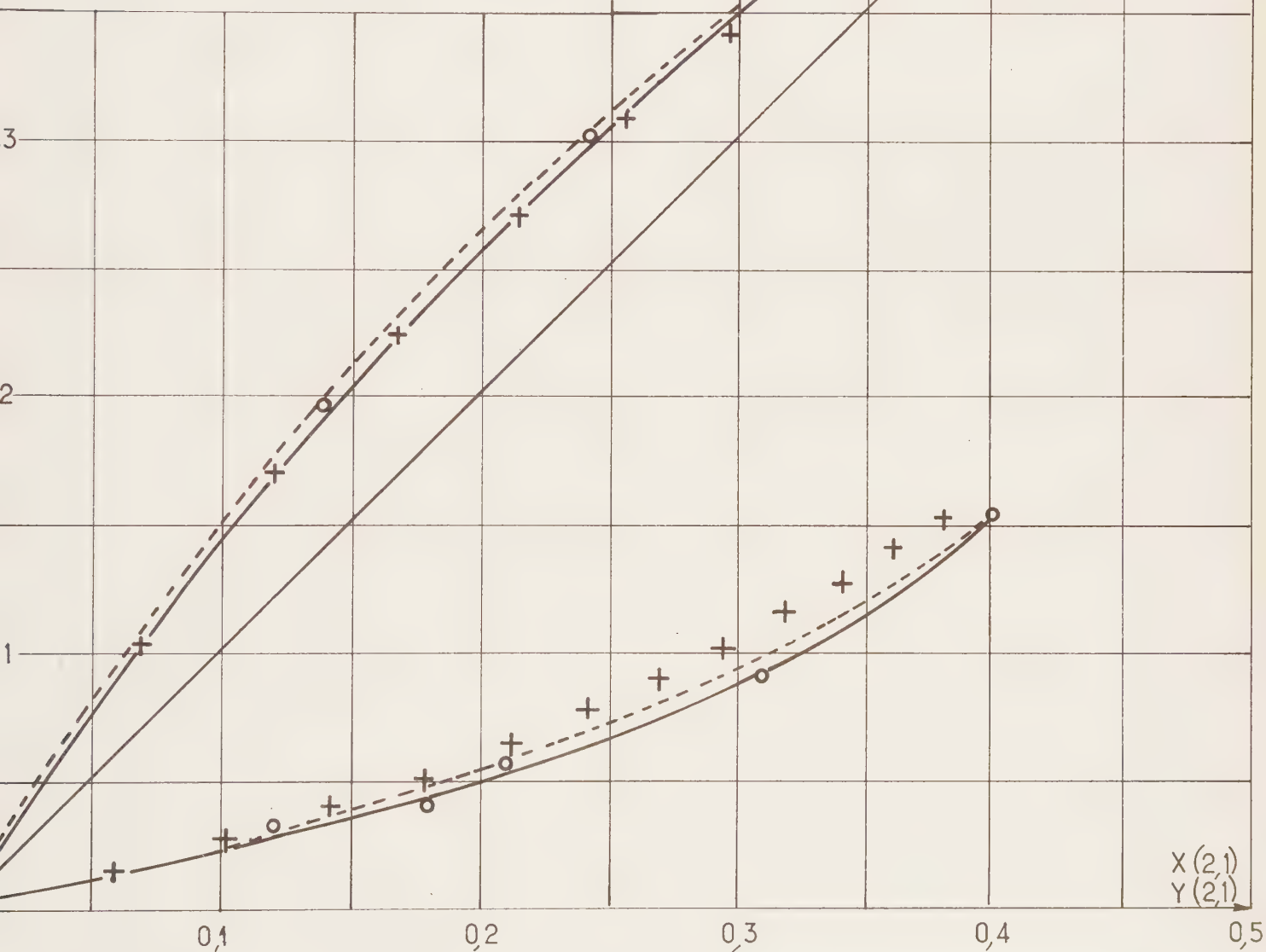
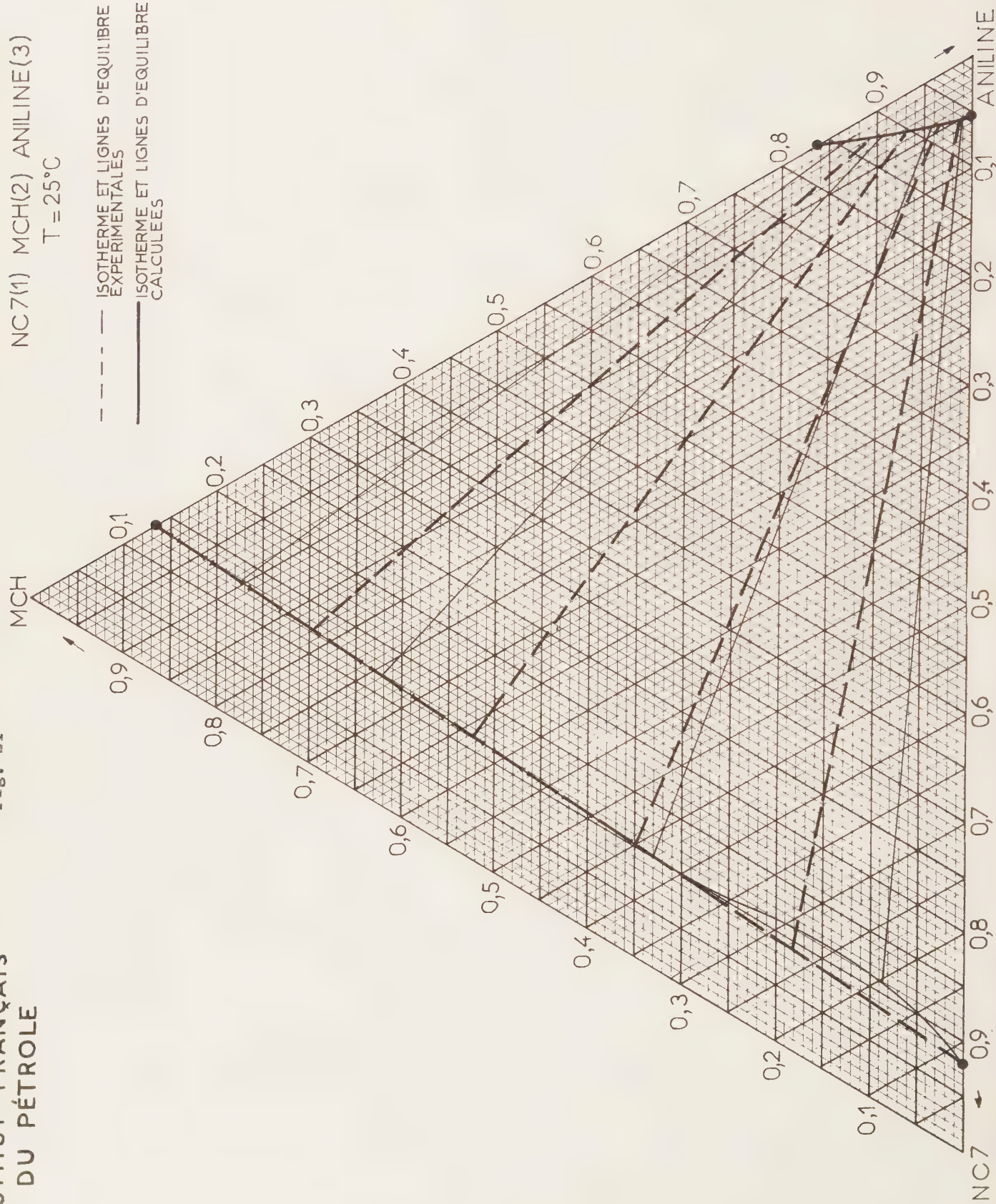


Fig. 21

NC7(1) MCH(2) ANILINE(3)
 $T = 25^{\circ}\text{C}$

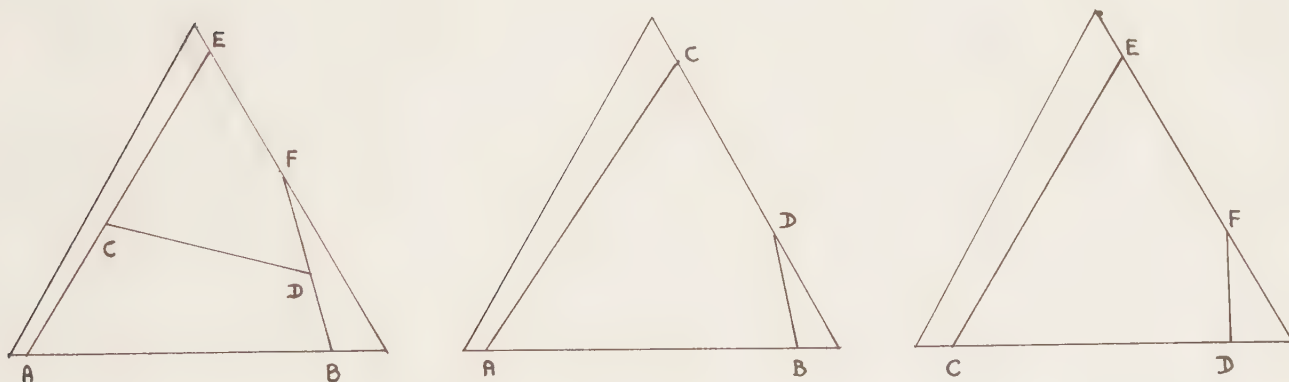
--- ISOTHERME ET LIGNES D'EQUILIBRE
EXPÉRIMENTALES
— ISOTHERME ET LIGNES D'EQUILIBRE
CALCULÉES



La prévision à partir des seules données binaires ne peut plus se faire car l'on constate des écarts avec l'expérience qui sont d'autant plus importants que la solubilité du méthyl cyclohexane dans le solvant est plus grande. C'est ce que nous remarquons avec le dipropylène glycol (fig. 23 page 97) et le diéthylsulfoxyde (fig. 22 page 96).

Avec l'éthyl triéthylène glycol les écarts deviennent considérables, de sorte que pour ces systèmes très dissymétriques on peut avancer l'hypothèse que l'équation de REDLICH et KISTER à 10 constantes ne représente plus les phénomènes. Nous allons justifier cette hypothèse moyennant la remarque qui va suivre.

- La prévision peut être améliorée à condition d'effectuer le calcul en deux étapes, ce qui a pour but de limiter la dissymétrie du système. Il suffira pour cela d'introduire une ligne d'équilibre ternaire en vue de diviser le système dissymétrique A B E F en deux systèmes plus semblables A B C D et C D E F. L'interpolation se fera avec plus d'exactitude, et comme on peut le remarquer fig. N° 24 pour les systèmes ci-dessus, l'accord entre le calcul et l'expérience devient excellent.



Y(2,2)
X(2,2)

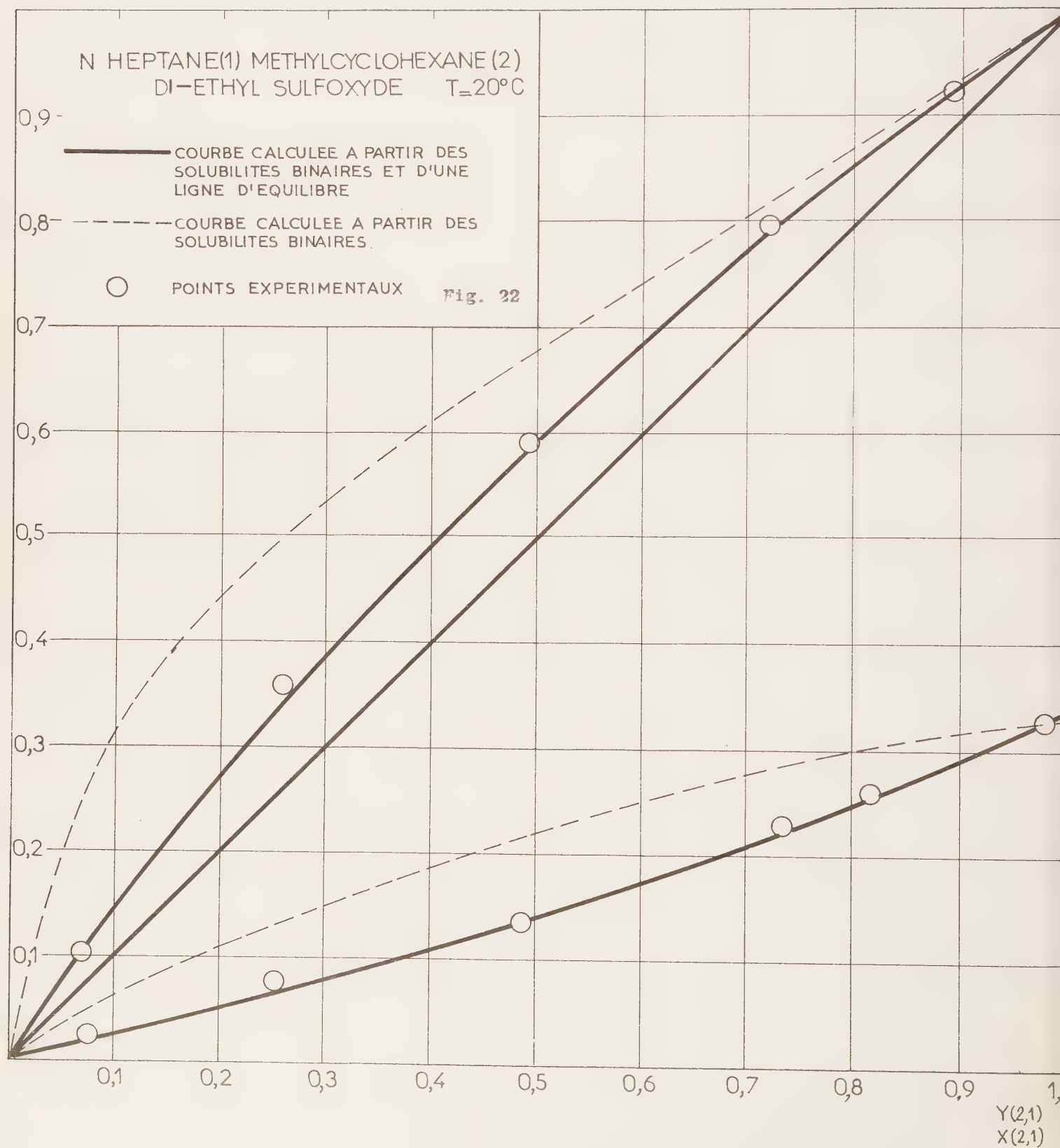
N HEPTANE(1) METHYLCYCLOHEXANE (2)
DI-ETHYL SULFOXYDE $T=20^{\circ}\text{C}$

— COURBE CALCULEE A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES ET D'UNE
LIGNE D'EQUILIBRE

- - - COURBE CALCULEE A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES.

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 22

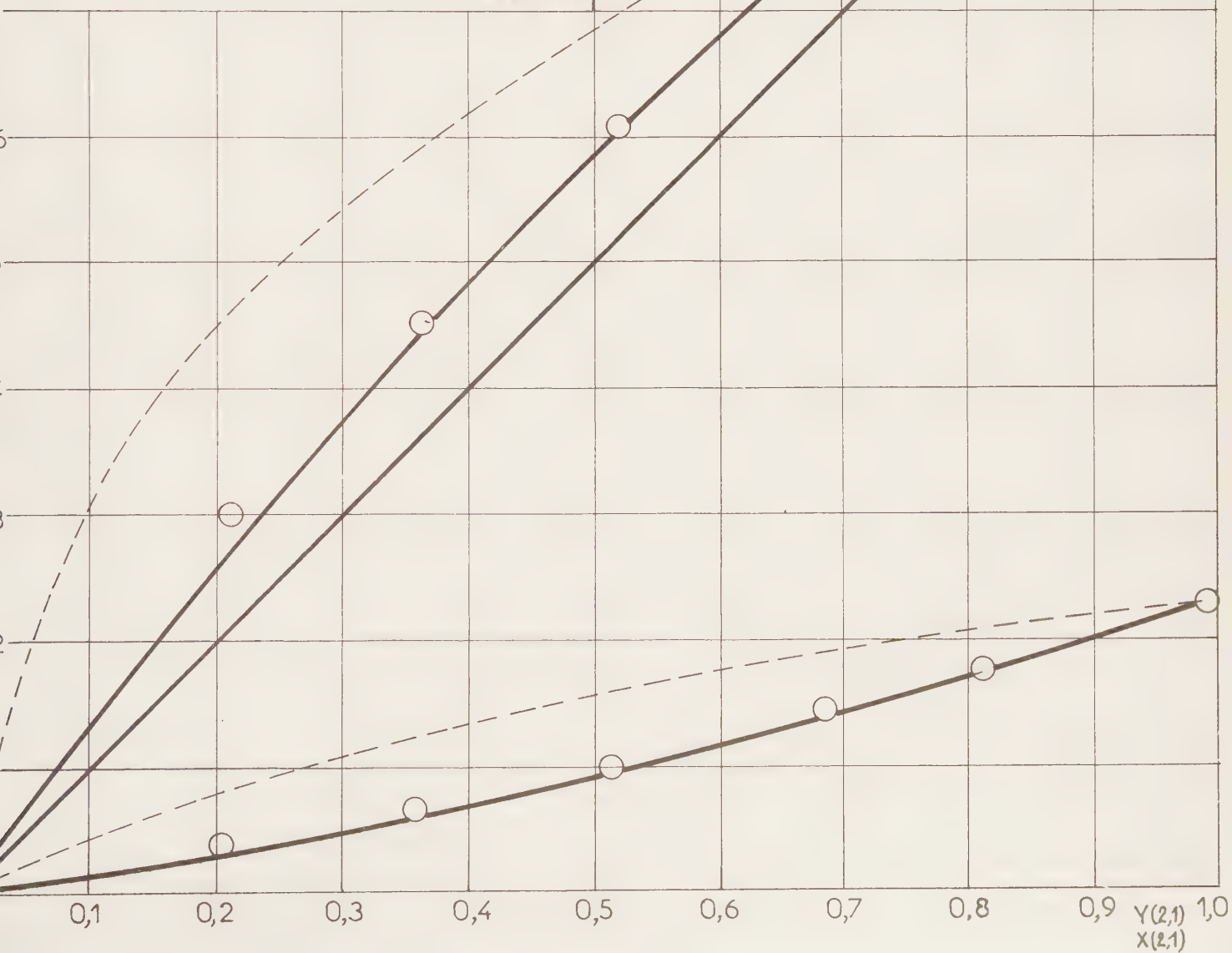


,2)
,2,2)

N HEPTANE METHYLCYCLOHEXANE
DIPROPYLENE GLYCOL $T = 20^{\circ}\text{C}$

- COURBE CALCULEE A PARTIR DES SOLUBILITES BINAIRES ET D'UNE LIGNE D'EQUILIBRE
- - - COURBE CALCULEE A PARTIR DES SOLUBILITES BINAIRES
- POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 23



Y(2,2)
X(2,2)

N HEPTANE (1) METHYLCYCLOHEXANE(2)
ETHYLTRIETHYLENE GLYCOL(3)

T = 20°C

0,9-

0,8-

0,7

0,6

0,5

0,4

0,3

0,2

0,1

— COURBE CALCULEE A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES ET D'UNE
LIGNE D'EQUILIBRE

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 24

0,1

0,2

0,3

0,4

0,5

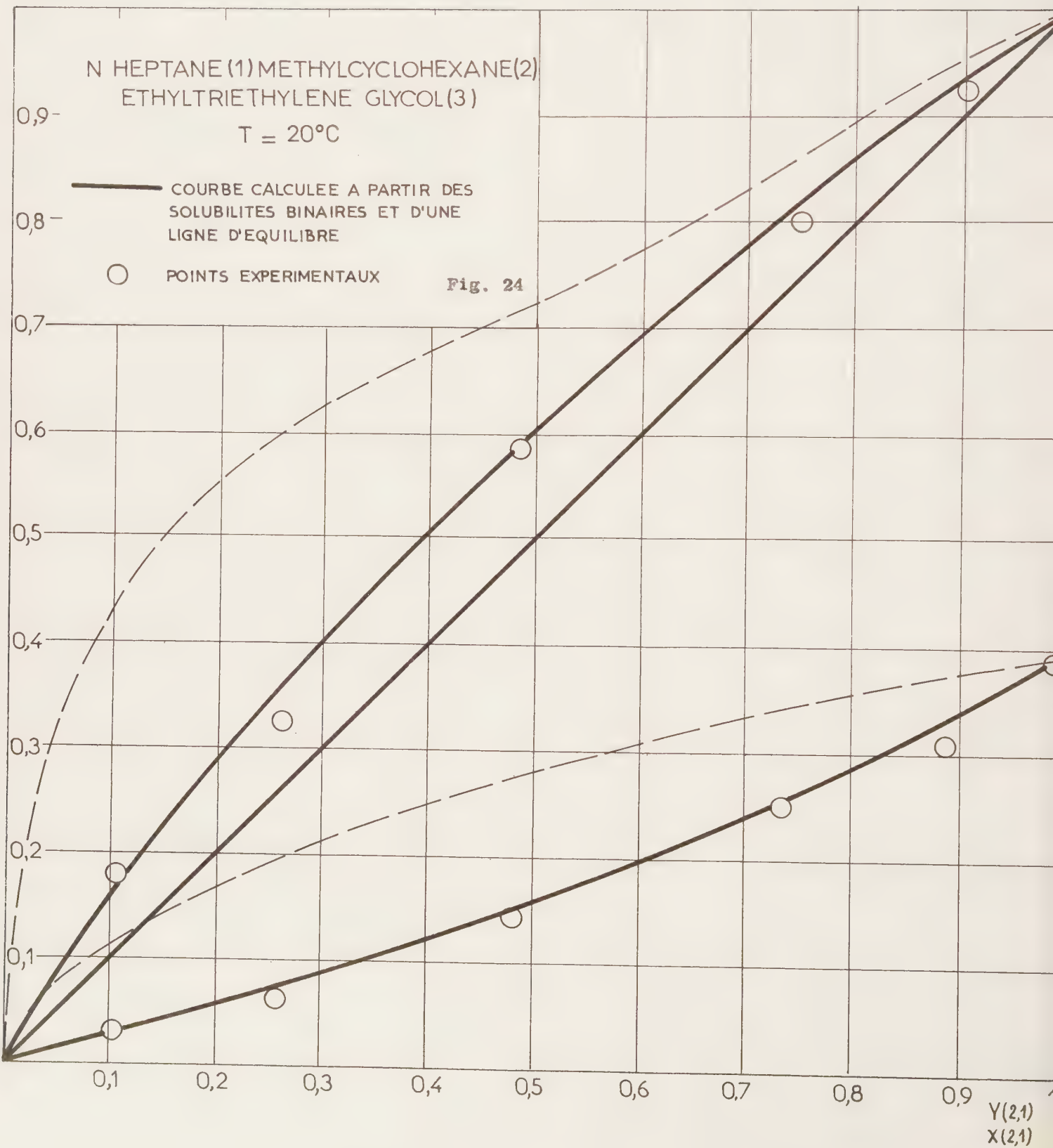
0,6

0,7

0,8

0,9

Y(2,1)
X(2,1)



b) Conclusions

- Dans le cas où les solubilités binaires sont peu importantes ou lorsque des zones de miscibilités sont symétriques, l'équation de REDLICH et KISTER représente parfaitement le comportement des mélanges ternaires.

La prévision des diagrammes ternaires à partir des données binaires est excellente si les solubilités binaires sont faibles ; elle donne, dans le cas où les solubilités deviennent importantes mais restent symétriques, avec une bonne précision la courbe de distribution et un ordre de grandeur de la courbe de sélectivité.

- Si au contraire les solubilités binaires deviennent importantes, l'équation de REDLICH et KISTER représente mal les données expérimentales, de sorte que la prévision des équilibres ternaires à partir des données binaires est mauvaise.

- Dans tous les cas, l'introduction d'une ligne d'équilibre permet une interpolation plus facile, dans la mesure où cette donnée ternaire est précise. La méthode de prévision s'avère très efficace puisque pratiquement dans tous les cas cités plus haut, nous retrouverons les courbes de sélectivité et de distribution expérimentales. Cette ligne sera choisie de telle sorte qu'elle partagera le diagramme en deux parties d'allure symétrique. Dans pratiquement tous les cas étudiés, nous avons choisi une ligne d'équilibre centrale.

On rejoint ici les conclusions de BRIAN qui a essayé de prévoir les coefficients d'activité à partir des solubilités mutuelles pour des mélanges très dissymétriques du type Phénol - Eau ou Aniline - Eau, et qui a constaté que les développements de MARGULES (voisins de REDLICH et KISTER) ou de SCATCHARD - HAMER corrélaient mal les résultats expérimentaux dans ces derniers cas.

2 - CAS DES SYSTEMES FERMES

Comme dans le problème précédent, le calcul des lignes d'équilibre nécessite la connaissance des 10 paramètres de REDLICH et KISTER ; il est intéressant, en ce qui concerne la détermination de ces constantes B, C, D et K, de ne se servir que de données sur les mélanges binaires qui composent le système ternaire. Aussi, dans cette partie, nous exploiterons tous les résultats obtenus au chapitre C sur les mélanges à deux constituants. Dans le cas où les données sur le système binaire ne sont pas disponibles, nous utiliserons une ou plusieurs lignes d'équilibre pour corrélérer les résultats.

α) Détermination des paramètres de REDLICH et KISTER à partir des données binaires uniquement

Nous pouvons sur chacun des trois côtés rencontrer l'un des cas exposés au chapitre C, à savoir :

- Mélange binaire idéal, alors $B = C = D = 0$
- Mélange binaire régulier miscible, alors B et C peuvent être calculés selon la théorie d'HILDEBRAND
- Mélange binaire miscible : les données de l'équilibre isotherme liquide vapeur sont disponibles ; les paramètres B, C et D peuvent être déterminés
 - directement par la méthode des moindres carrés si l'équilibre liquide vapeur est connu à la température voulue,
 - par extrapolation d'autres valeurs de B, C et D calculées à d'autres températures par la méthode des moindres carrés
- Mélange binaire dont on connaît les coefficients d'activité à dilution infinie d'un constituant dans l'autre ; la relation $B^2 - 22$ permet le calcul de B et C
- Mélange binaire partiellement miscible. Nous calculons B et C à partir du Système C 2 - 2 où l'on a fait $D = 0$

Dans ce type de prévision des systèmes ternaires à partir des données

binaires, la constante ternaire K est évidemment nulle.

β) Détermination des paramètres de REDLICH et KISTER à partir des données binaires et d'une ligne d'équilibre ternaire

- Côté 1 - 2

L'équilibre liquide vapeur ou une hypothèse d'idéalité ou de régularité nous fournissent les constantes B , C et D .

- Côté 3 - 1

Partiellement miscible. Nous admettons qu'il faut les 3 paramètres $B(3)$, $C(3)$ et $D(3)$ pour définir le mélange qui donne lieu à une séparation de phase et de ce fait s'écarte le plus de l'idéalité.

- Côté 2 - 3

Nous ne retenons que les constantes $B(2)$ et $C(2)$. On pose alors $D(2) = K = 0$

Ainsi donc :

- 1) La donnée de la solubilité mutuelle des constituants 1 et 3 nous fournit 2 relations linéaires, écrites en $C\ 2 - 2$, entre les 3 paramètres $B(3)$, $C(3)$ et $D(3)$;
- 2) La donnée d'une ligne d'équilibre ternaire nous permet d'écrire 3 relations linéaires du type $D\ 2 - 3$ entre les 5 paramètres $B(2)$, $C(2)$, $B(3)$, $C(3)$ et $D(3)$. Nous disposons donc de 5 relations linéaires entre les 5 paramètres de REDLICH et KISTER qui seront calculées par résolution d'un système de 5 équations à 5 inconnues.

Nous rassemblons dans le tableau N° VIII toutes ces diverses possibilités.

TABLEAU N° VIII

MODE DE DETERMINATION DES PARAMETRES B(1), C(1), D(1)

POUR LES SYSTEMES FERMES

	Prévision à partir de données exclusivement binaires	Prévision à partir des binaires et d'une ligne d'équilibre
Côté 1 - 2	Idéal : $B(1) = C(1) = D(1) = 0$ Régulier : B(1) et C(1) sont calculés à partir des formules d'HILDEBRAND $D(1) = 0$ Equilibre liquide vapeur : B(1) et C(1) $D(1) = 0$	Idéal : $B(1) = C(1) = D(1) = 0$ Régulier : B(1) et C(1) $D(1) = 0$ Equilibre liquide vapeur : B(1) et C(1) $D(1) = 0$
Côté 2 - 3	Equilibre liquide vapeur : B(2) et C(2) $D(2) = 0$	Ligne d'équilibre ternaire 2 relations entre B(2) et C(2) $D(2) = 0$ (voir plus bas)
Côté 3 - 1	Solubilité binaire mutuelle : B(3) et C(3) $D(3) = 0$	Solubilité binaire mutuelle 2 relations entre B(3), C(3) et D(3)
Ligne d'équilibre ternaire		Ligne d'équilibre ternaire 3 relations entre B(2), C(2), B(3), C(3) et D(3)

γ) Systèmes étudiés

Nous avons étudié les mélanges ternaires suivants - empruntés à la littérature :

NC7 - MCH - Alcool phényléthylique	T = 20°C	Réf. (16)
NC7 - MCH - Alcool tetrahydrofurfurilique	T = 20°C	" (16)
NC7 - MCH - Aniline	T = 50°C	" (38)
NC7 - C_6H_{12} - Furfurol	T = 90°C	" (25)
112 Trichloroéthane - Acétone - Eau	T = 25°C	" (23)
Chloroforme - Acétone - Eau	T = 25°C	" (46)
Eau - Acétone - Heptane	T = 25°C	" (15)
Méthyléthylcétone - Acétone - Eau	T = 25°C	" (26)
Benzène - Eau - Dioxanne	T = 25°C	" (21)
Benzène - n-Propanol - Eau	T = 100°F	" (47)
NC7 - Benzène - Nitrométhane	T = 30°C	" (40)
Benzène - Heptane - DMSO	T = 20°C	" (45)

et le mélange NC7(1) - C_6H_{12} (2) - Aniline (3) déterminé au cours de notre travail expérimental.

Sur le tableau N° 9, page 104 nous avons regroupé les valeurs des paramètres B, C et D pour chaque système. En haut et à droite de chaque couple B, C, D, un numéro en astérisque précise le mode d'obtention de ces paramètres.

Comme on peut le constater, nous nous sommes presque essentiellement attachés à prévoir l'équilibre ternaire à partir de données exclusivement binaires. Néanmoins, en l'absence totale de données binaires, nous avons introduit une ligne d'équilibre ternaire : c'est le cas pour les mélanges NC7(1) - MCH(2) - APE(3), NC7(1) - MCH(2) - ATHF(2), NC7(1) - MCH(2) - Aniline(3) à T = 50°C ; NC7(1) - C_6H_{12} (2) - Furfurol(3) à T = 90°C et NC7(1) - C_6H_{12} (2) - Aniline(3) à T = 40°C, pour lesquels nous n'avons aucun renseignement binaire sur le côté 2 - 3. Notons que pour les 3 derniers systèmes cités, nous avons des renseignements binaires obtenus par extrapolation des paramètres B et C en fonction de la température.

VALEURS CALCULEES DES PARAMETRES DE REDLICH ET KISTER POUR LES SYSTEMES TERNAIRES FERMES

	T °C	B(1)	C(1)	D(1)	B(2)	C(2)	D(2)	B(3)	C(3)	D(3)	K			
NC7(1), MCH(2), APS(3)	20	0	0	0	1 ^m	0,8662	0,2410	0	6 ^m	1,0607	- 0,0895	0,1826	6 ^m	0
NC7(1), MCH(2), ATHF(3)	20	0	0	0	1 ^m	1,1001	0,2099	0	6 ^m	1,1914	- 0,0229	0,8324	6 ^m	0
NC7(1), MCH(2), Aniline(3)	50	0	0	0	1 ^m	0,5668	0,3324	0	6 ^m	1,0764	0,2035	0,5159	6 ^m	0
112 Trichloroéthane(1), Acétone(2), Eau(3)	25	0	0	0	1 ^m	0,7571	- 0,0749	0	2 ^m	2,7122	- 0,511	0	3 ^m	0
Chloroforme(1), Acétone(2), Eau(3)	25	- 0,36	0,075	0	2 ^m	0,7571	0,0749	0	2 ^m	2,6065	0,3075	0	3 ^m	0
Eau(1), Acétone(2), Heptane(3)	25	0,7571	0,0749	0	2 ^m	0,828	- 0,01	0	4 ^m	4,0670	- 0,3370	0	1 ^m	0
Méthyléthylcétone(1), Acétone(2), Eau(3)	25	0	0	0	1 ^m	0,7571	- 0,0749	0	2 ^m	1,2090	0,2210	0	3 ^m	0
Benzène(1), Dioxanne(2), Eau(3)	25	0,2381	- 0,0197	0	2 ^m	0,6957	0,0546	0	2 ^m	2,9625	0,4185	0	3 ^m	0
Benzène(1), n Propanol(2), Eau(3)	100° F	0,7215	0,2248	0	2 ^m	0,8220	- 0,283	0	5 ^m	2,8375	0,4965	0	3 ^m	0
n Heptane(1), Benzène(2), Nitrométhane(3)	30	0,2560	- 0,0620	0		0,5741	0,0683	0		1,7630	0,619	0		0
Heptane(1), Benzène(2), DMSO(3)	20	0,2599	- 0,0641	0		0,5953	0,1027	0	5 ^m	2,0950	0,1950	0	3 ^m	0

1^m hypothèse d'idéalité

2^m équilibre liquide vapeur à la température voulue

3^m donnée d'une ligne d'équilibre et des solubilités binaires mutuelles

4^m Tables de Pierotti, Deal et Derr

5^m équilibre liquide-vapeur à différentes températures

Tables de Pierotti, Deal et Derr

8) Résultats du calcul - Interprétation

Nous avons calculé l'équilibre complet pour ces 12 systèmes. Les tableaux de résultats (lignes d'équilibre et coefficient β de sélectivité) se trouvent dans l'annexe N° 19.

Comme précédemment, nous avons porté sur un graphique les courbes calculées de sélectivité et de distribution et les points expérimentaux qui s'y rapportent.

Nous avons groupé toutes les figures correspondantes à la fin de ce chapitre.

1) Prévion à partir des données binaires

Le cas type est représenté par le mélange chloroforme(1) - Acétone(2) - Eau(3), fig.25 page 107. La prévion est excellente loin du point critique. A mesure que l'on rentre dans la zone ternaire proprement dite, les courbes de sélectivité et de distribution s'écartent des points expérimentaux. On constate également le même fait avec les systèmes :

- 112 Trichloroéthane - Acétone - Eau (fig. 26 page 109)
- Benzène - Dioxane - Eau (fig. 27 page 109). Dans ce cas, la courbe de sélectivité passe par les points expérimentaux dans tout le domaine de concentration.
- Méthyléthylcétone - Acétone - Eau (fig.28 page 110).

La courbe de distribution est bien corrélée (nous n'avons placé que 4 des 6 points expérimentaux, les deux autres étant confondus avec des points déjà inscrits) ; la courbe de sélectivité calculée ne passe plus par les points expérimentaux dès que l'on s'approche de la zone critique (pour ce système la zone d'immiscibilité est très petite, de sorte que le point critique a une teneur en acétone de l'ordre de 0,12).

- Heptane - Benzène - DMSO (fig. N° 29, page III)

La courbe de distribution s'écarte peu des points expérimentaux au voisinage du point critique. La courbe de sélectivité se situe au-dessus des valeurs expérimentales, mais la prévision nous fournit une sélectivité qui respecte l'ordre de grandeur.

Par contre (fig. N° 32, page II5), pour le système n-Heptane - Benzène - Nitrométhane, on constate des écarts sensibles pour la sélectivité, la courbe de distribution étant en accord avec les points expérimentaux. Signalons que ce système ternaire a été calculé intégralement en supposant que les 3 mélanges binaires constituaient une solution régulière. Pour le mélange NC7 - CH_3NO_2 , partiellement miscible, nous avons fait l'hypothèse de régularité à dilution infinie, puis nous avons supposé que l'équation de REDLICH et KISTER représentait le phénomène jusqu'aux zones de miscibilité réciproque.

Enfin (fig. N° 31, page II3), pour le système Benzène - n-Propanol - Eau, la prévision est médiocre puisque notre courbe de distribution est au-dessus des points expérimentaux. La courbe de sélectivité est néanmoins acceptable. On peut expliquer ces écarts en faisant remarquer que les paramètres B et C relatifs au mélange Propanol - Eau sont inexacts puisqu'ils ont été obtenus par extrapolation des paramètres B et C déterminés à 25°C et 30°C. Or ces paramètres B et C n'ont pas permis de corrélérer l'équilibre liquide - vapeur du mélange Propanol - Eau à 25 et 30°C. Nous avons rencontré les mêmes difficultés lors de la prévision du mélange ternaire Benzène - Eau - Pyridine. Le calcul de l'équilibre liquide liquide ternaire à partir de données binaires conduit à des résultats très éloignés de l'expérience (nous n'avons pas rapporté dans ce travail les courbes de distribution et de sélectivité) : précisément dans ce cas, les données isothermes d'équilibre liquide vapeur Eau - Pyridine à 30 et 50°C n'ont pu être corrélées par l'équation de REDLICH et KISTER.

Fig. 25

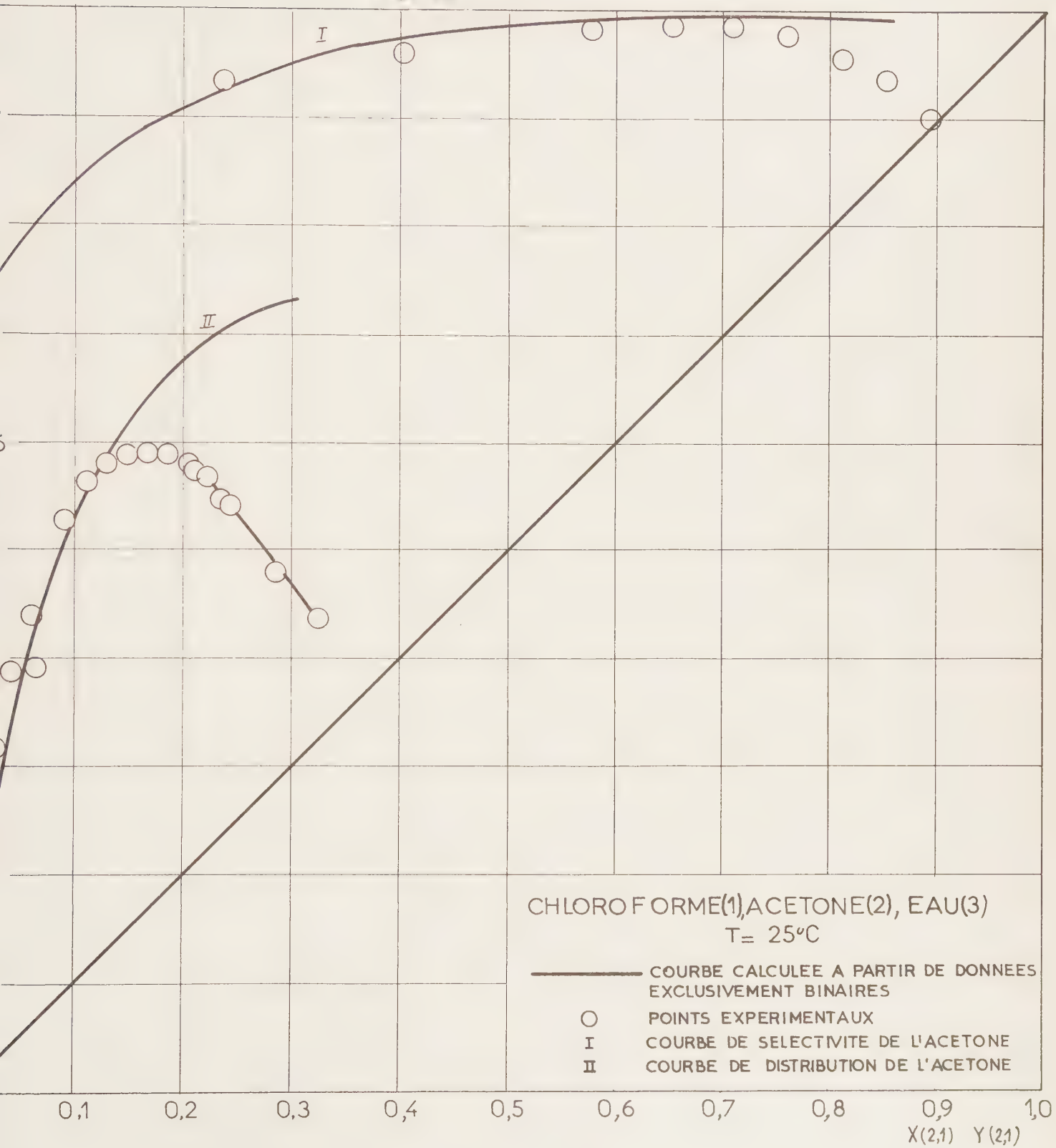
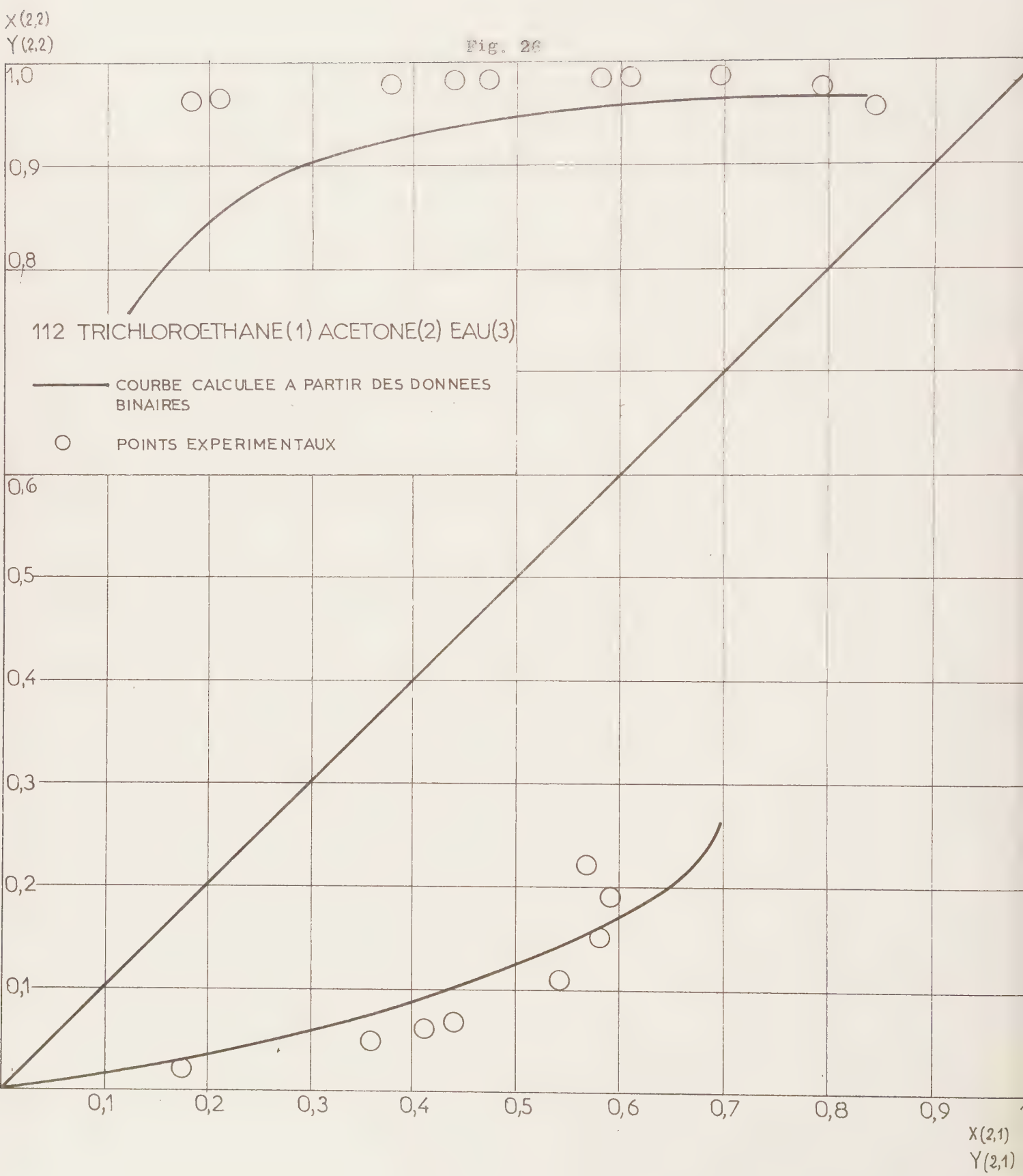


Fig. 26



,2)
,2)

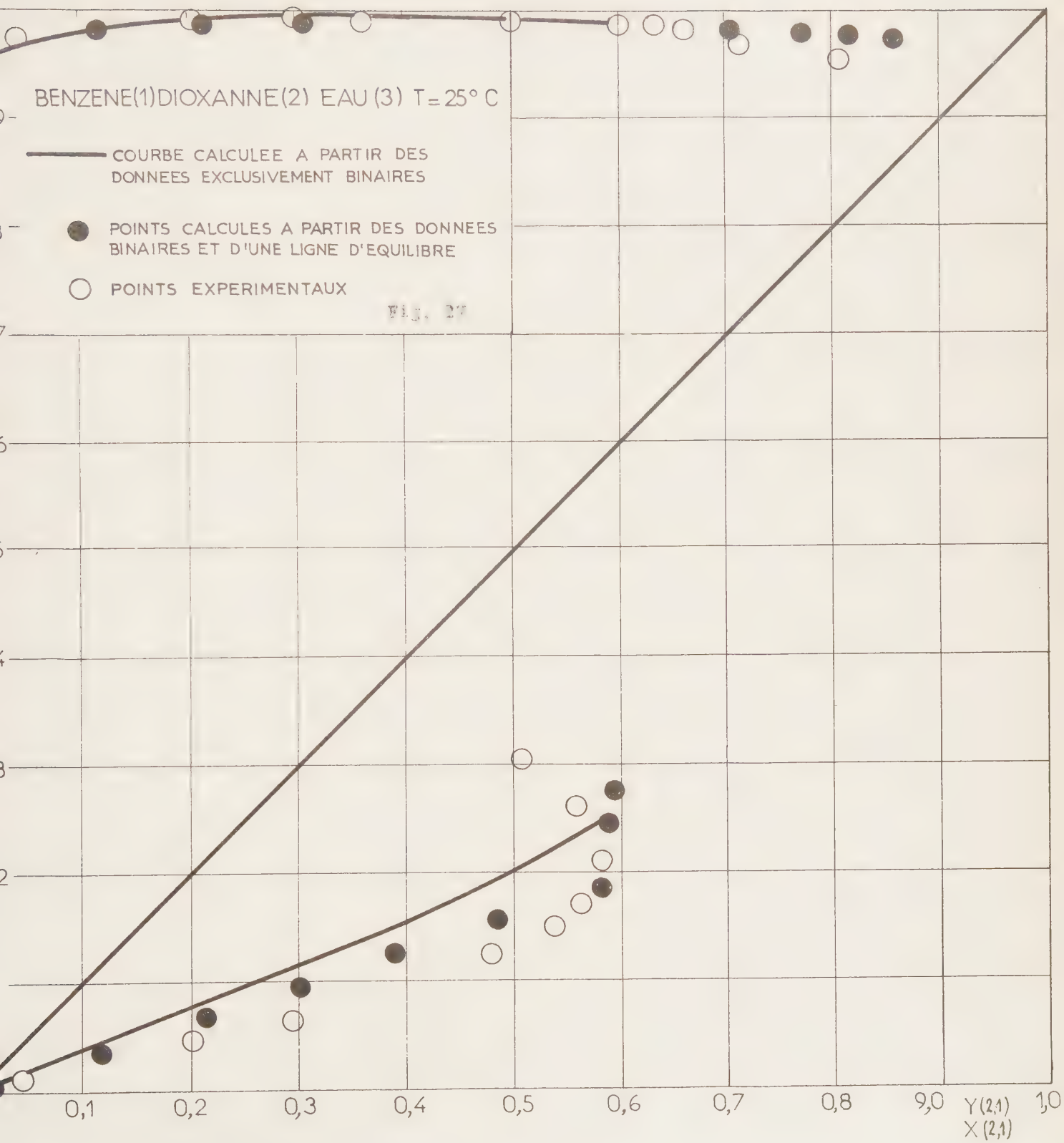
BENZENE(1)DIOXANNE(2) EAU (3) T = 25° C

— COURBE CALCULEE A PARTIR DES
DONNEES EXCLUSIVEMENT BINAIRES

● POINTS CALCULES A PARTIR DES DONNEES
BINAIRES ET D'UNE LIGNE D'EQUILIBRE

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 27



Y(2,2)
X(2,2)

METHYL ETHYL CETONE(1) ACETONE(2)
EAU (3)
T = 25°C

— COURBES CALCULEE A PARTIR DE
DONNEES BINAIRES

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 20

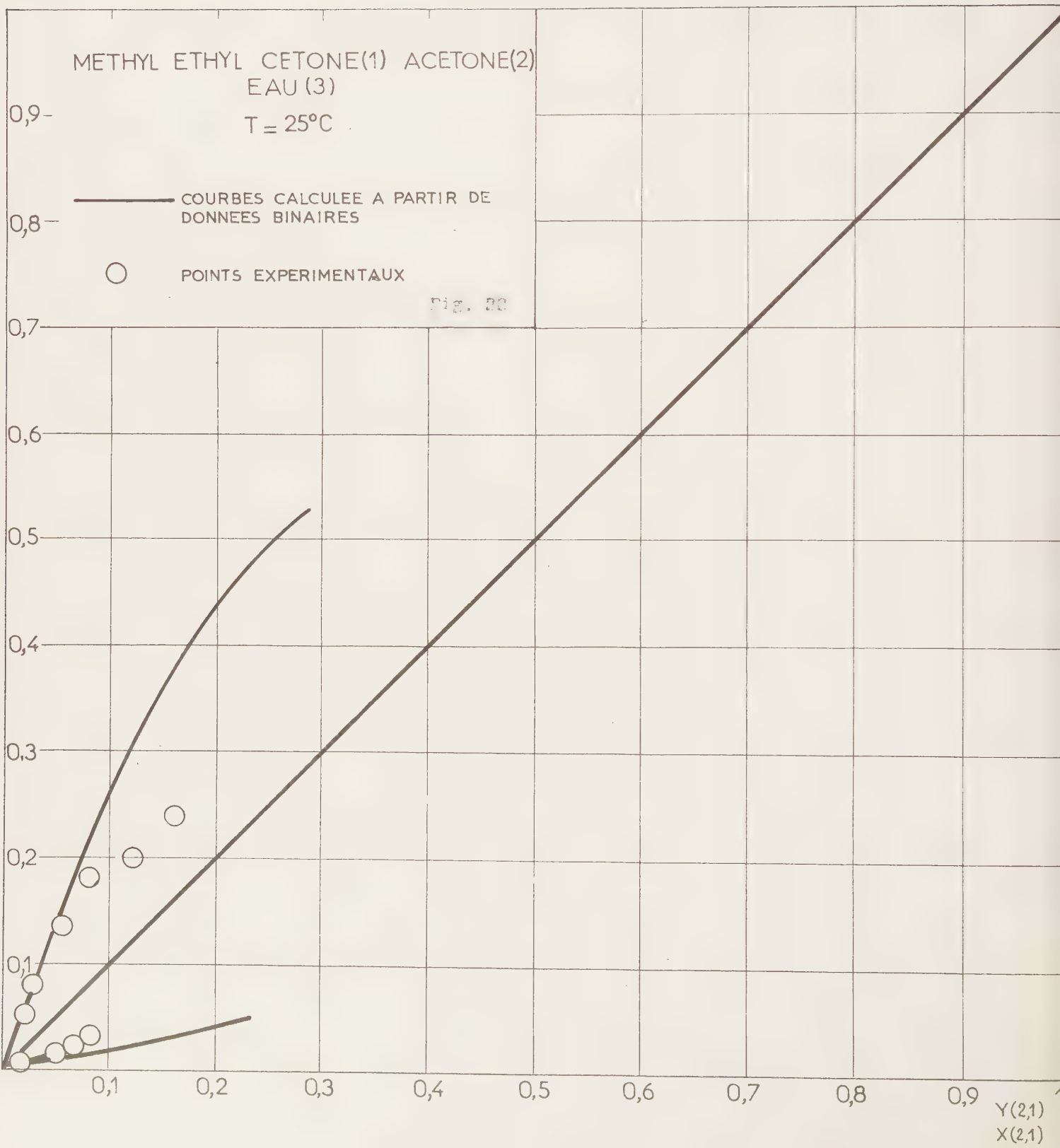


Fig. 29

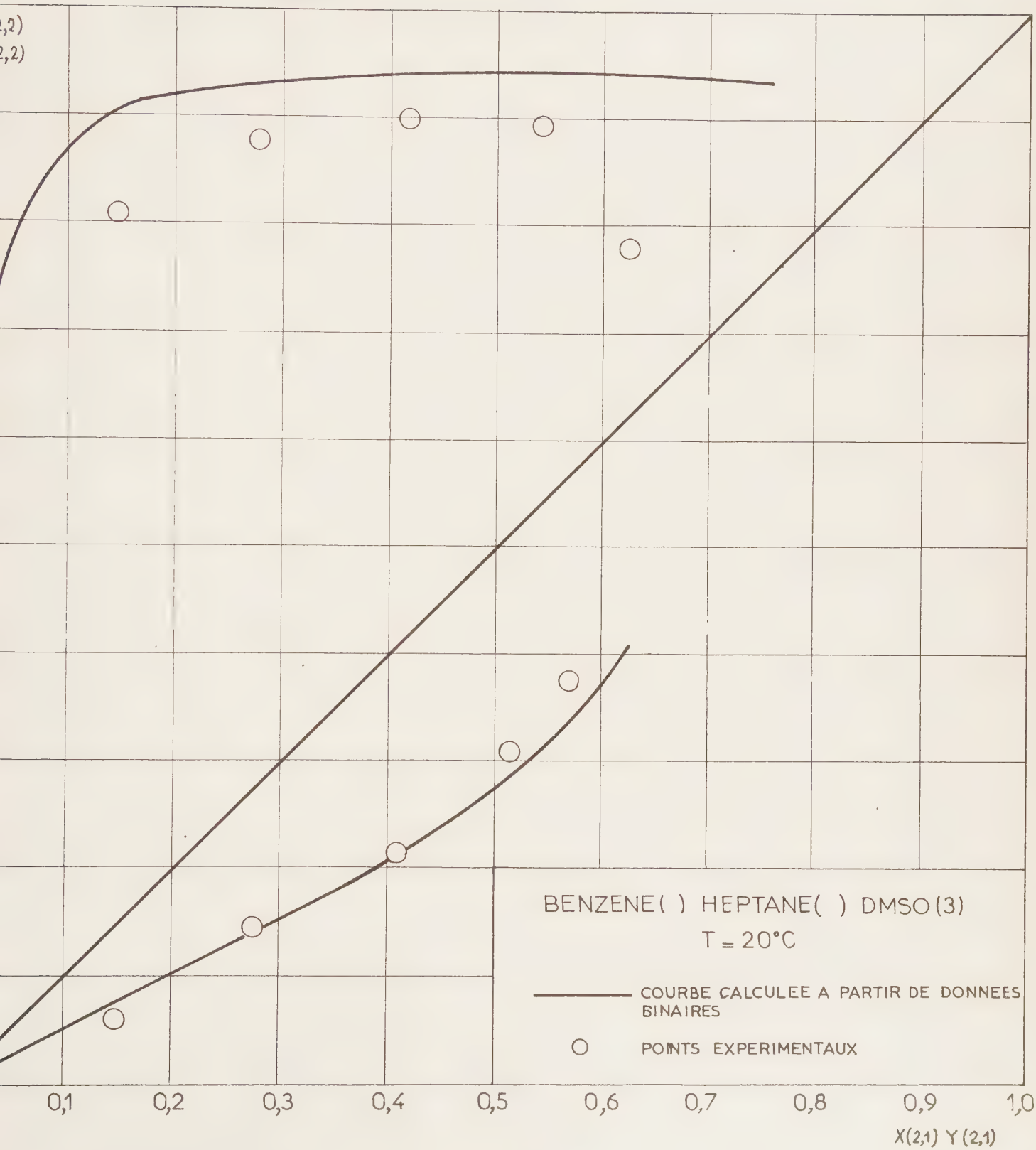
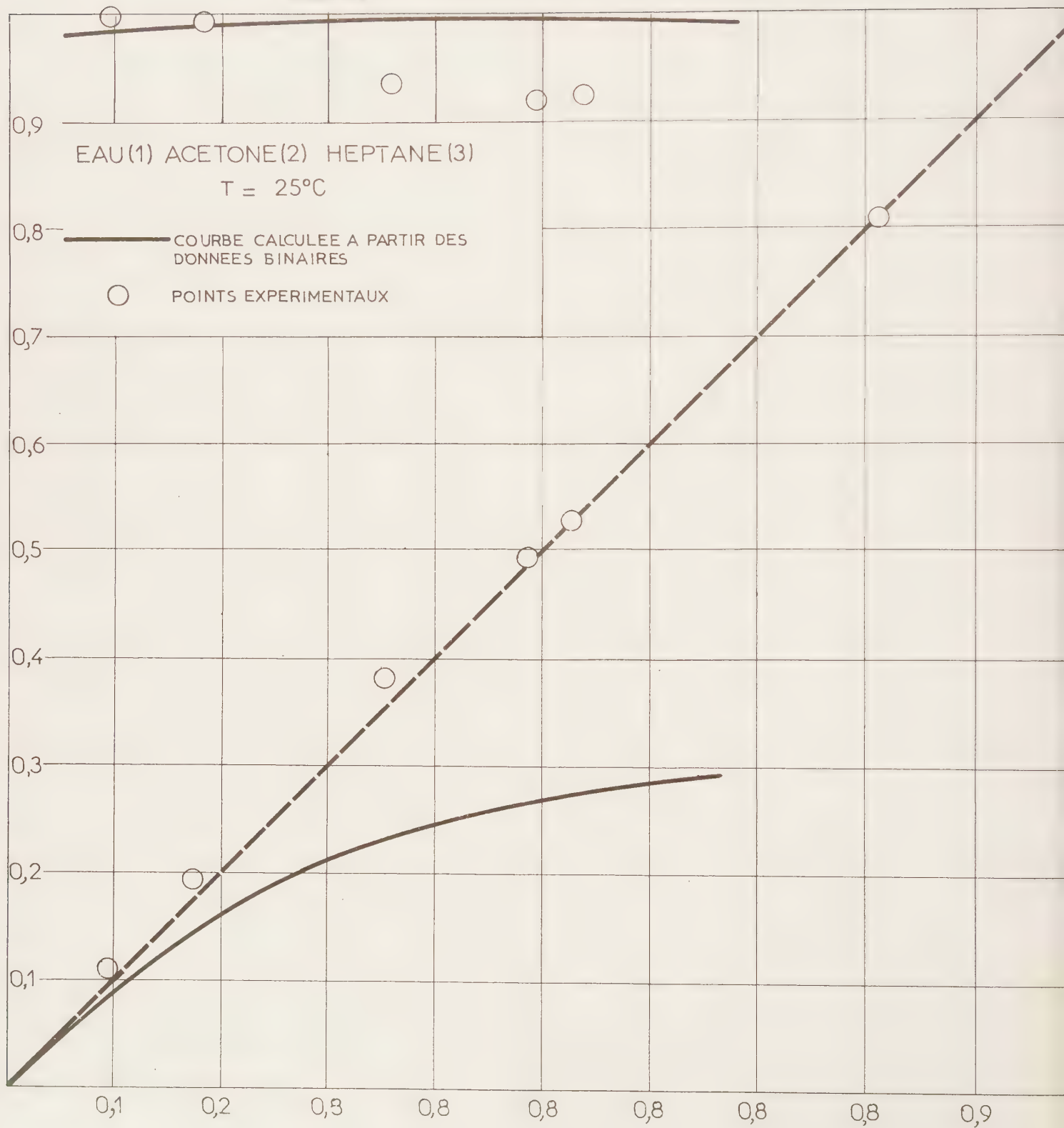
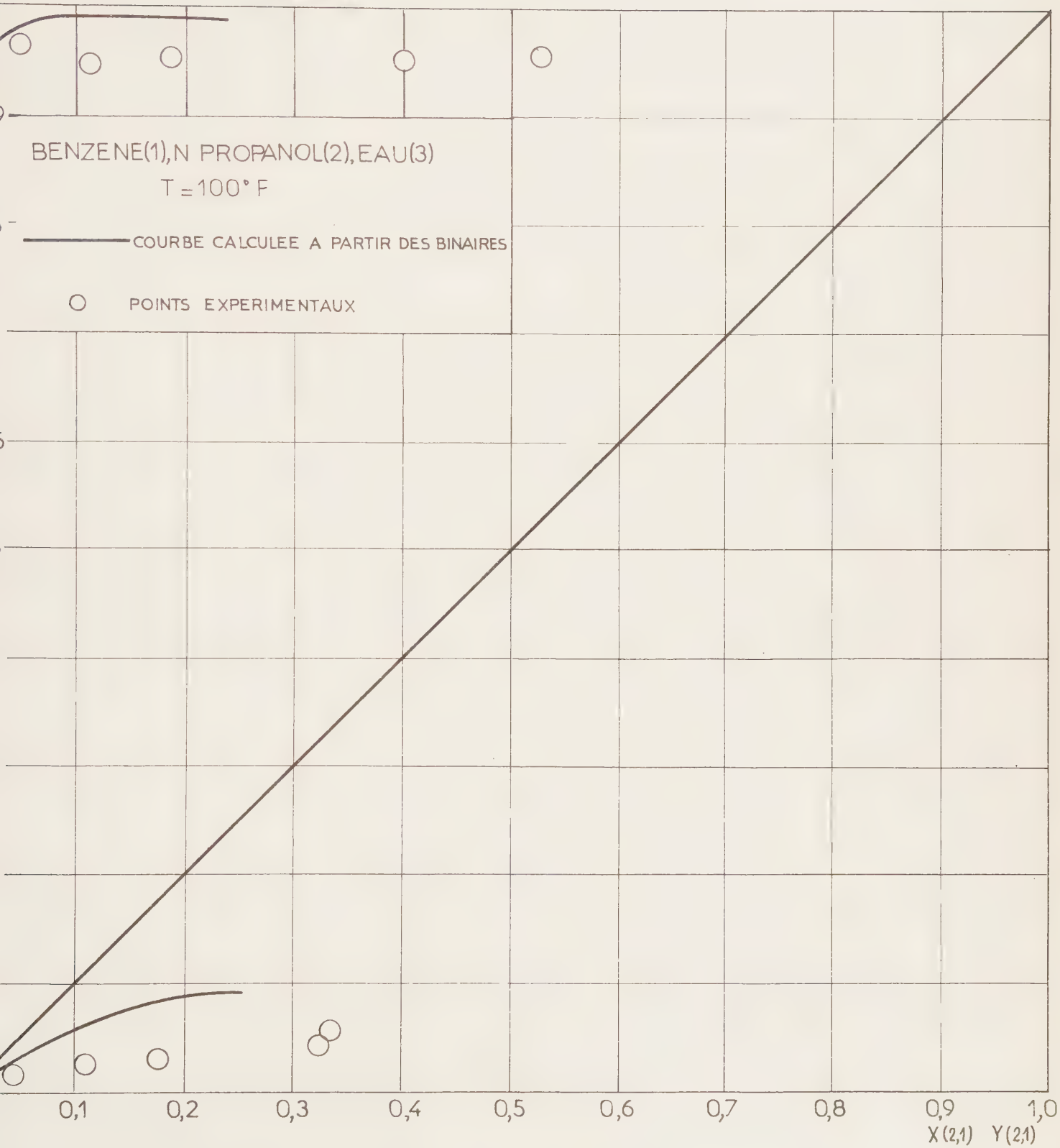


Fig. 20



2)
2)

Fig. 11



2) Prévvision de l'équilibre ternaire à partir de données binaires et d'une ligne d'équilibre

Nous avons introduit une ligne ternaire pour la prévvision des syst

NC7 - MCH - APM

NC7 - MCH - ATHE

NC7 - MCH - Aniline $T = 50^{\circ}\text{C}$

NC7 - C_6H_{12} - Aniline $T = 40^{\circ}\text{C}$

en l'absence de données binaires sur les mélanges naphthènes - solvant.

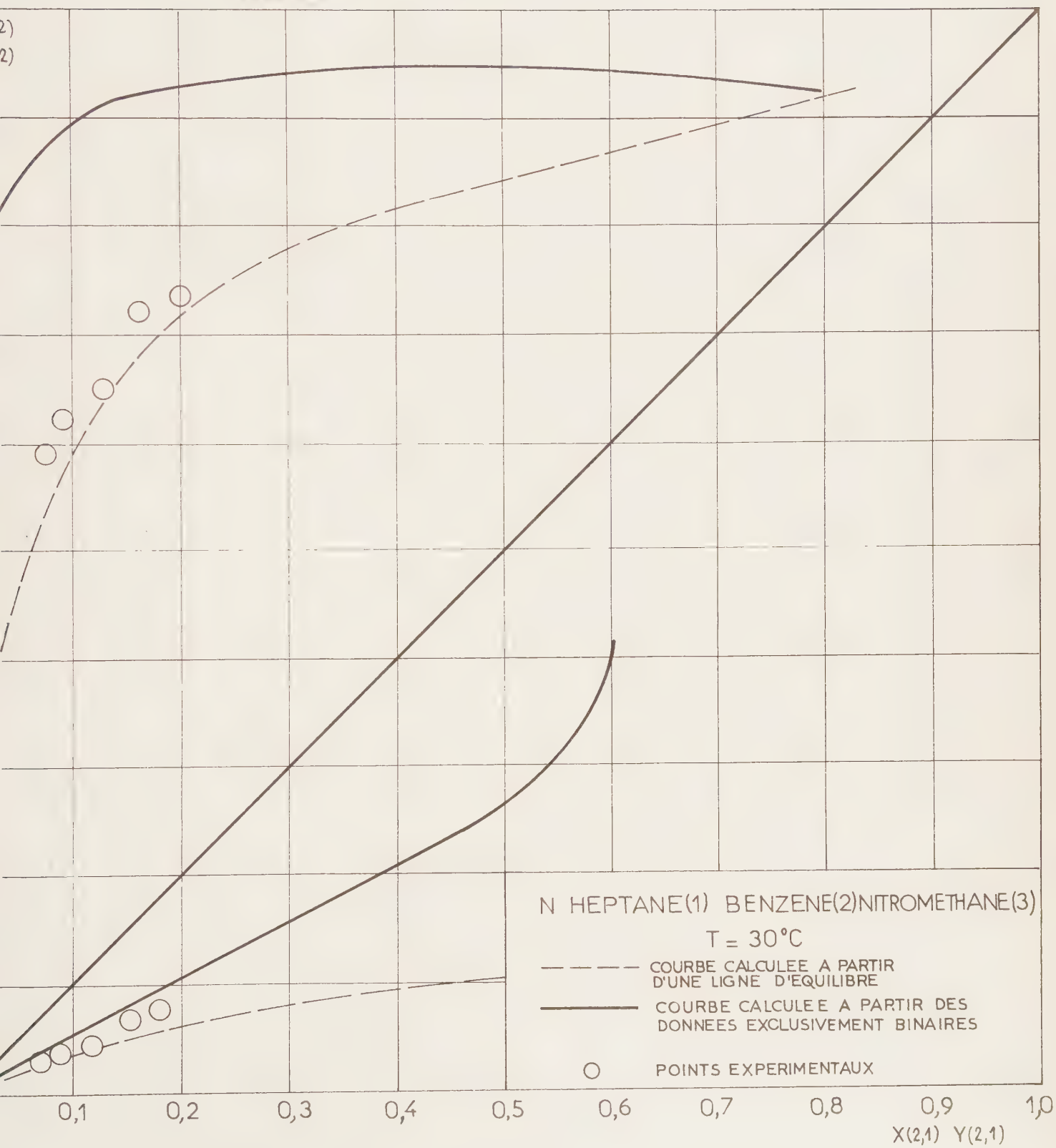
Comme on peut le constater (fig. 32 à 34) l'introduction d'une ligne d'équilibre nous permet de retrouver parfaitement les points expérimentaux de sélectivité et de distribution. Néanmoins, au voisinage immédiat du point critique, il y a divergence entre courbes calculées et résultats expérimentaux.

Nous avons également introduit une ligne d'équilibre dans l'étude du système Benzène - Dioxane - Eau, et comme on peut le voir (fig. 27 page 100) cela améliore grandement la prévvision. Il en est de même pour le système NC7 - Benzène - Nitrométhane ; dans ce dernier cas, la courbe de sélectivité est bien corrélée si on introduit une ligne d'équilibre.

3) Conclusions

La prévvision des équilibres ternaires à partir de données binaires n'est possible que dans des zones éloignées du point critique. Elle exige, de plus, que les paramètres binaires introduits corrélerent les résultats expérimentaux sur les mélanges binaires correspondants, surtout quand il s'agit d'équilibre liquide vapeur. Moyennant quoi, nous obtenons des courbes de sélectivité et de distribution qui sont voisines de celles données par l'expérience. Si, de plus, on introduit une ligne d'équilibre ternaire, la prévvision est nettement améliorée, à la condition que cette ligne d'équilibre soit connue avec précision.

Fig. 32



$y(2,2)$
 $x(2,2)$

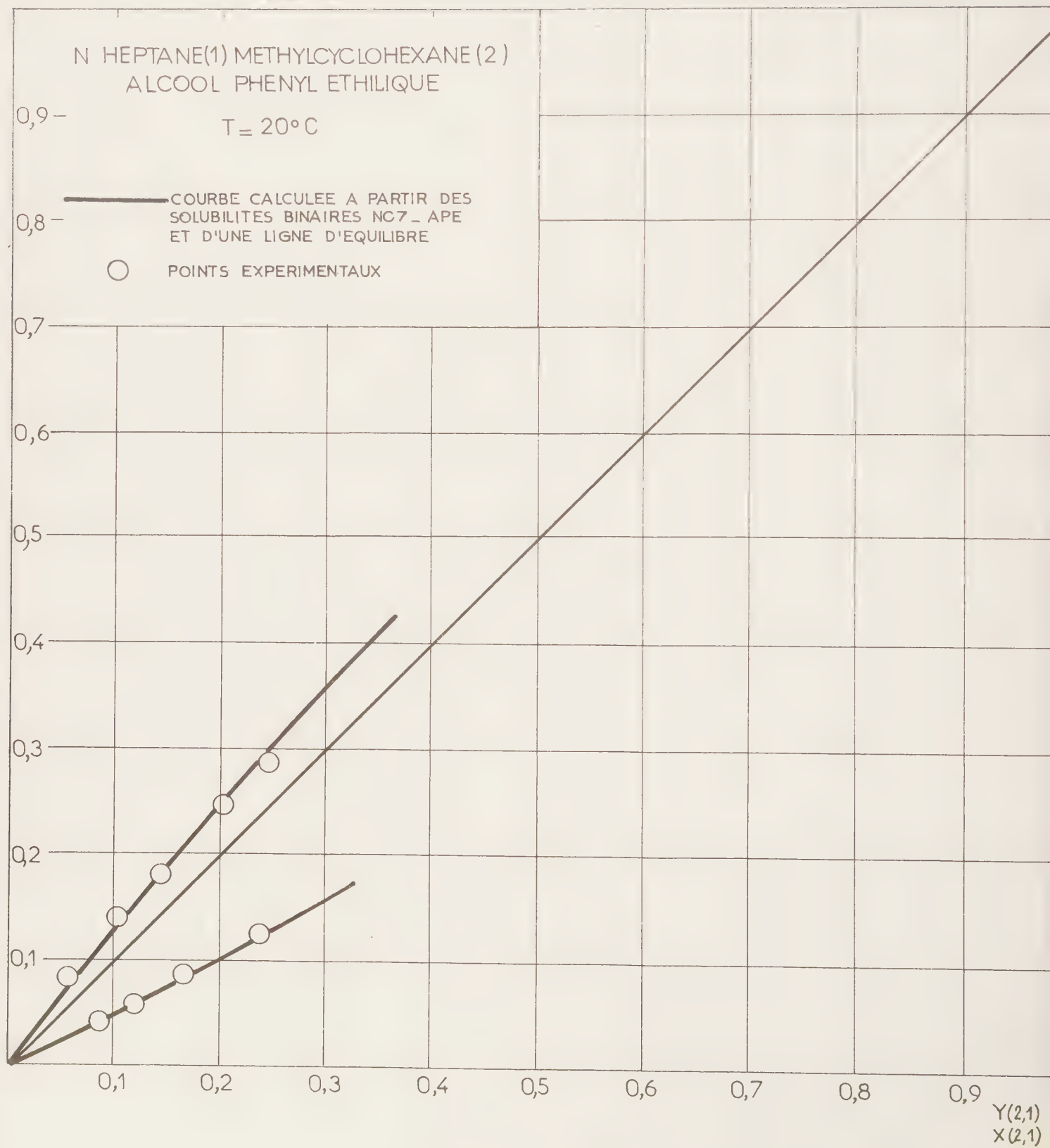
Fig. 12

N HEPTANE(1) METHYLCYCLOHEXANE (2)
ALCOOL PHENYL ETHILIQUE

$T = 20^{\circ}\text{C}$

— COURBE CALCULEE A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES NC7 - APE
ET D'UNE LIGNE D'EQUILIBRE

○ POINTS EXPERIMENTAUX

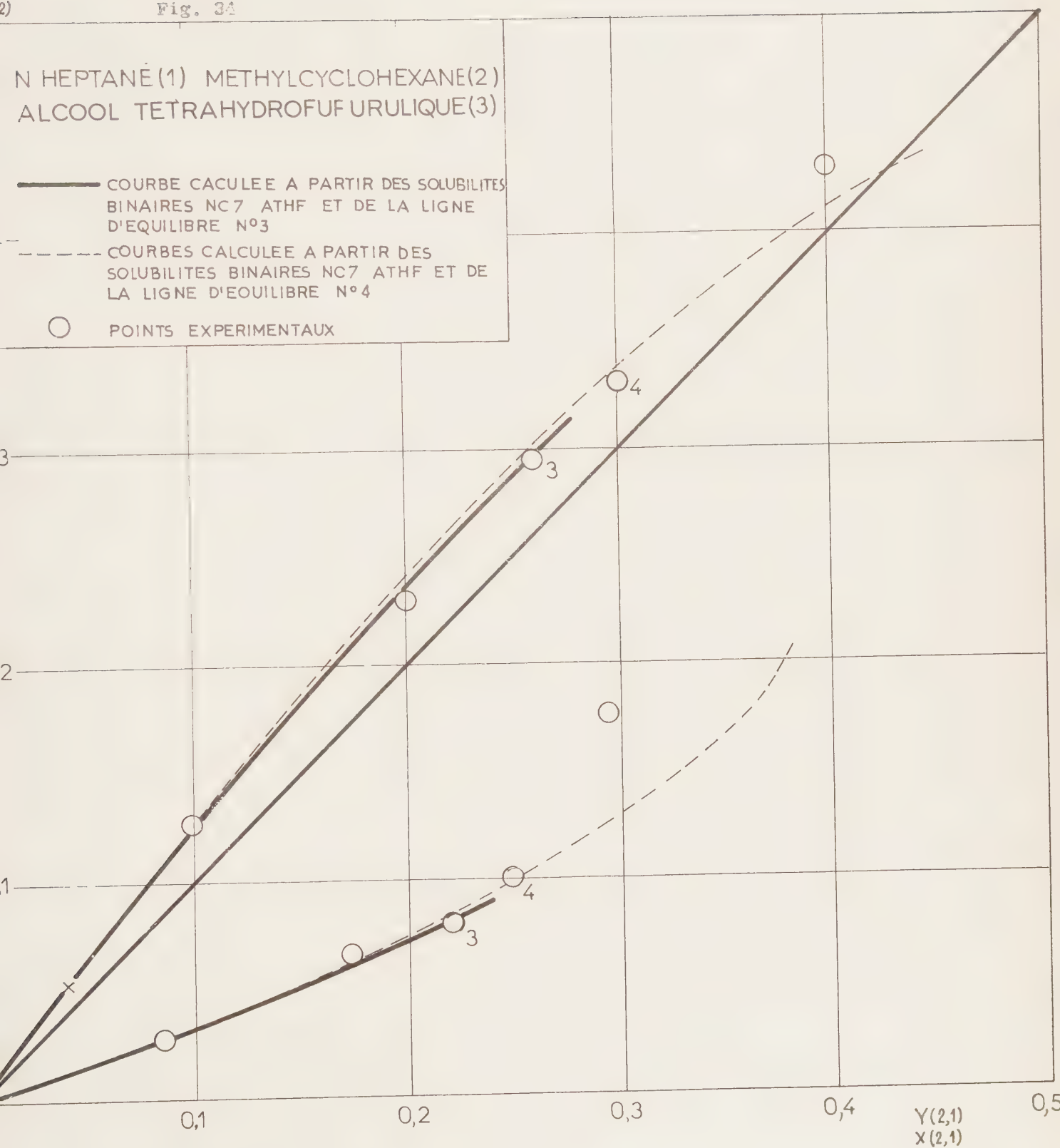


2)
2)

Fig. 34

N HEPTANÉ(1) METHYLCYCLOHEXANE(2)
ALCOOL TETRAHYDROFUFURULIQUE(3)

- COURBE CALCULEE A PARTIR DES SOLUBILITES
BINAIRES NC7 ATHF ET DE LA LIGNE
D'EQUILIBRE N°3
- - - COURBES CALCULEES A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES NC7 ATHF ET DE
LA LIGNE D'EQUILIBRE N°4
- POINTS EXPERIMENTAUX



Remarque :

Nous avons essayé, dans le cas des diagrammes fermés : Eau(1) - Acétone(2) - Heptane(3) et Eau(1) - Acétone(2) - 112 Trichloroéthane(3), de calculer l'équilibre liquide ternaire en partant des données suivantes :

- 1 - Sur le côté Eau - Acétone, les paramètres $B(1)$, $C(1)$ et $D(1)$ sont déterminés à partir des données de l'équilibre liquide vapeur isotherme ;
- 2 - Sur le côté 3 - 1, les solubilités binaires mutuelles permettent de calculer $B(3)$ et $C(3)$ - $D(3) = 0$
- 3 - Le point critique déterminé suivant la méthode de Treybal (qui consiste à transformer l'isotherme de solubilité en une courbe et les lignes d'équilibre en un point) est à l'intersection de la courbe représentant l'isotherme et de la droite joignant les points représentatifs des lignes d'équilibre.

Comme nous l'avons vu en B 3 - 7 et B 3 - II, le point critique fournit deux relations entre les coefficients de REDLICH. Comme nous venons de le signaler, $B(1)$, $C(1)$, $D(1)$ et $B(3)$, $C(3)$, $D(3)$ ont été déterminés ; si on pose $C(2) = D(2) = 0$, nous aurons deux relations non linéaires en $B(2)$ et K . Leur résolution, par la méthode de NEWTON, conduit à des résultats beaucoup trop grands pour fournir une bonne prévision. Nous avons également posé $D(2) = K =$ nous avons calculé les constantes $B(2)$ et $C(2)$, et nous sommes arrivés aux mêmes conclusions.

Ces résultats peuvent s'expliquer pour deux raisons :

- 1) l'erreur sur les coordonnées du point critique se répercute sur le calcul des paramètres ;
- 2) l'équation de REDLICH et KISTER ne peut représenter les phénomènes dans cette zone ternaire ; il faut y ajouter des termes correctifs

F - ETUDE EXPERIMENTALE

Influence de la température sur les équilibres

1 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DU POINT CRITIQUE

- 1 - Principe
- 2 - Description de l'appareillage
- 3 - Résultats
Fig. 35 à 37

2 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE LIQUIDE - LIQUIDE TERNAIRE

- 1 - Appareillage
- 2 - Mode opératoire
 - Caractéristiques des produits utilisés
 - Détermination des solubilités
 - Mode d'analyse des phases en équilibre
- 3 - Résultats expérimentaux
- 4 - Application des méthodes de prévision
 - Influence de la température
 - a) Méthode de prévision
 - b) Evolution des diagrammes d'équilibre en fonction de la température

Fig. 38 à 50

Notre travail expérimental comporte deux parties :

- l'une est relative à la détermination expérimentale du point critique par une simple mesure de volume ;
- l'autre concerne la détermination d'équilibres liquide-liquide ternaire et l'étude de leur variation avec la température. Nous avons étudié le système NC7 - C_6H_{12} - Aniline à $T = 0,15$ et $25^\circ C$ (l'isotherme de solubilité comporte alors deux branches) et le même système à $40^\circ C$ (l'isotherme est alors du type fermé). Nous passons donc du système ouvert au système fermé, ce qui va nous permettre, par la suite, d'appliquer les méthodes de prévision que nous avons proposées.

1 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DU POINT CRITIQUE

1 - Principe

A mesure que l'on se rapproche de la zone critique, les deux phases en équilibre (du type de celle représentée par les points M et N, fig. N° 35 a) tendent l'une vers l'autre, et au point P, elles disparaissent pour ne former qu'une seule phase. P est appelé point critique ternaire. Puisque les deux phases en équilibre, infiniment voisines du point critique, se fondent l'une dans l'autre, on peut dire qu'au point critique le rapport de volume des phases préexistantes en équilibre est indéterminé. Cette propriété est le point de départ de notre méthode de recherche du point critique.

En pratique, on part d'un mélange dont la composition est représentée par le point I (fig. N° 35 b). On y verse du solvant jusqu'à apparition de deux phases dont on mesure les volumes ; on calcule leur rapport $\rho_{I'}$. On poursuit l'expérience en ajoutant à nouveau du solvant S sur le mélange précédemment obtenu, soit (I + S). On mesure les volumes des deux nouvelles phases

apparues, et on calcule leur rapport ρ_{I_1} ; et ainsi de suite : après addition de solvant, on calcule leur rapport $\rho_{I_2}, \rho_{I_3}, \rho_{I_4}, \rho_{I_n}$. On choisira en pratique des rapports simples.

On recommencera les mêmes expériences en partant d'un autre point I' , puis I'' et I''' pris sur A B, fig. N° 35 c), et on pourra de la même façon balayer les côtés B S et A S.

On tracera alors toutes les lignes dont le rapport des volumes des phases est constant. On a appelé ces lignes les "isovolumes". Toutes ces courbes :

$$\rho_1 = \text{constante}$$

$$\rho_I = \text{constante}$$

$$\rho_n = \text{constante}$$

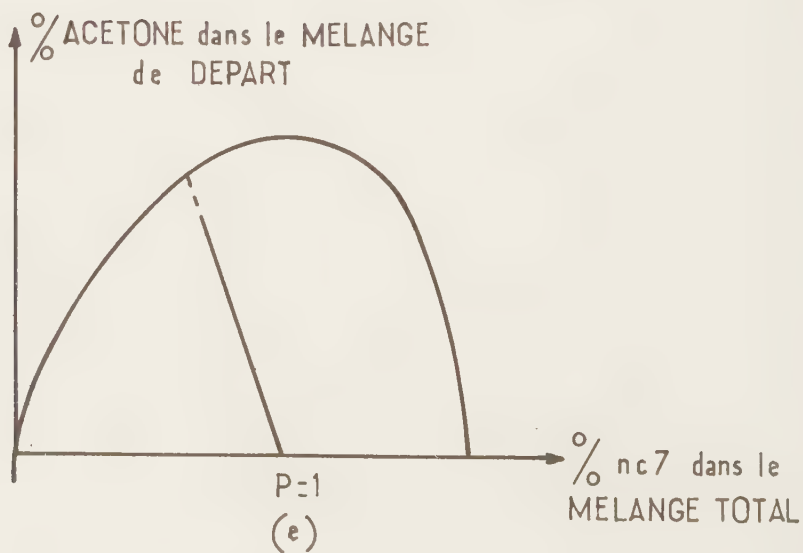
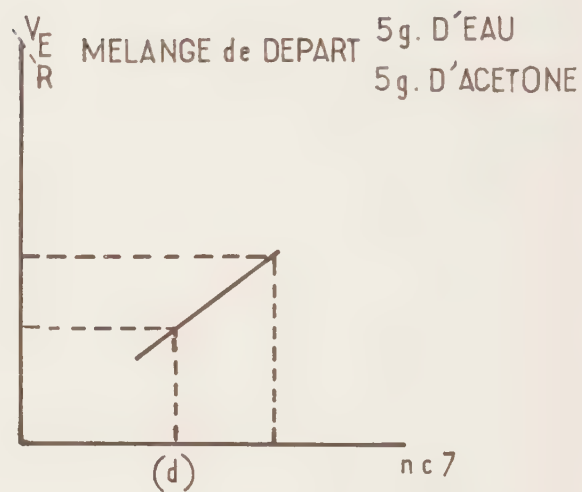
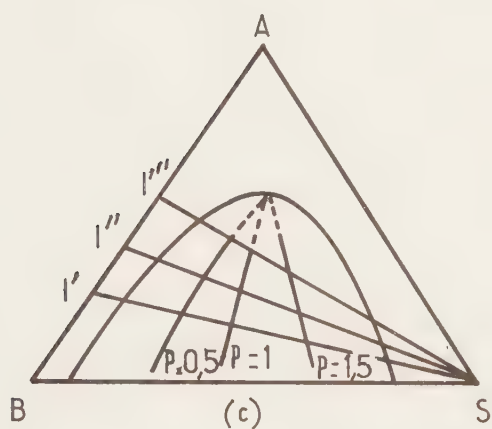
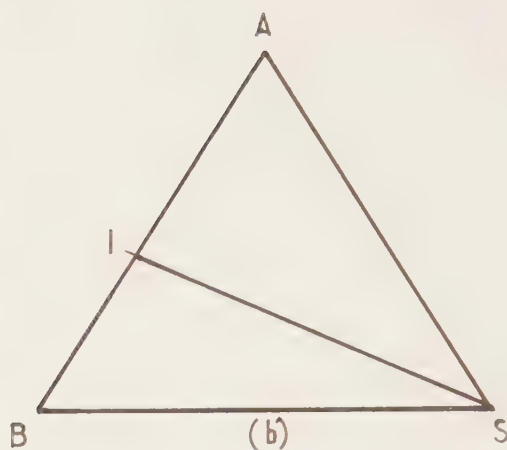
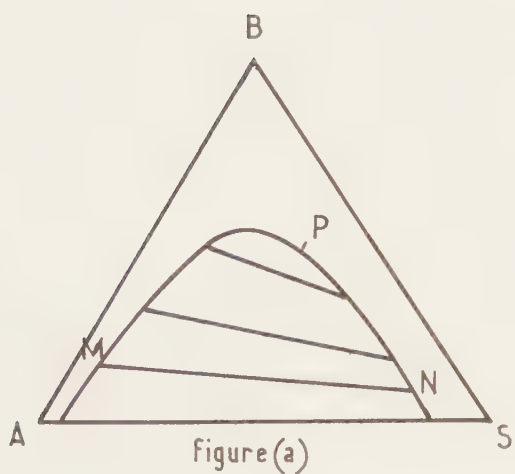
viennent se couper en principe au point critique, d'où un mode de détermination du point critique.

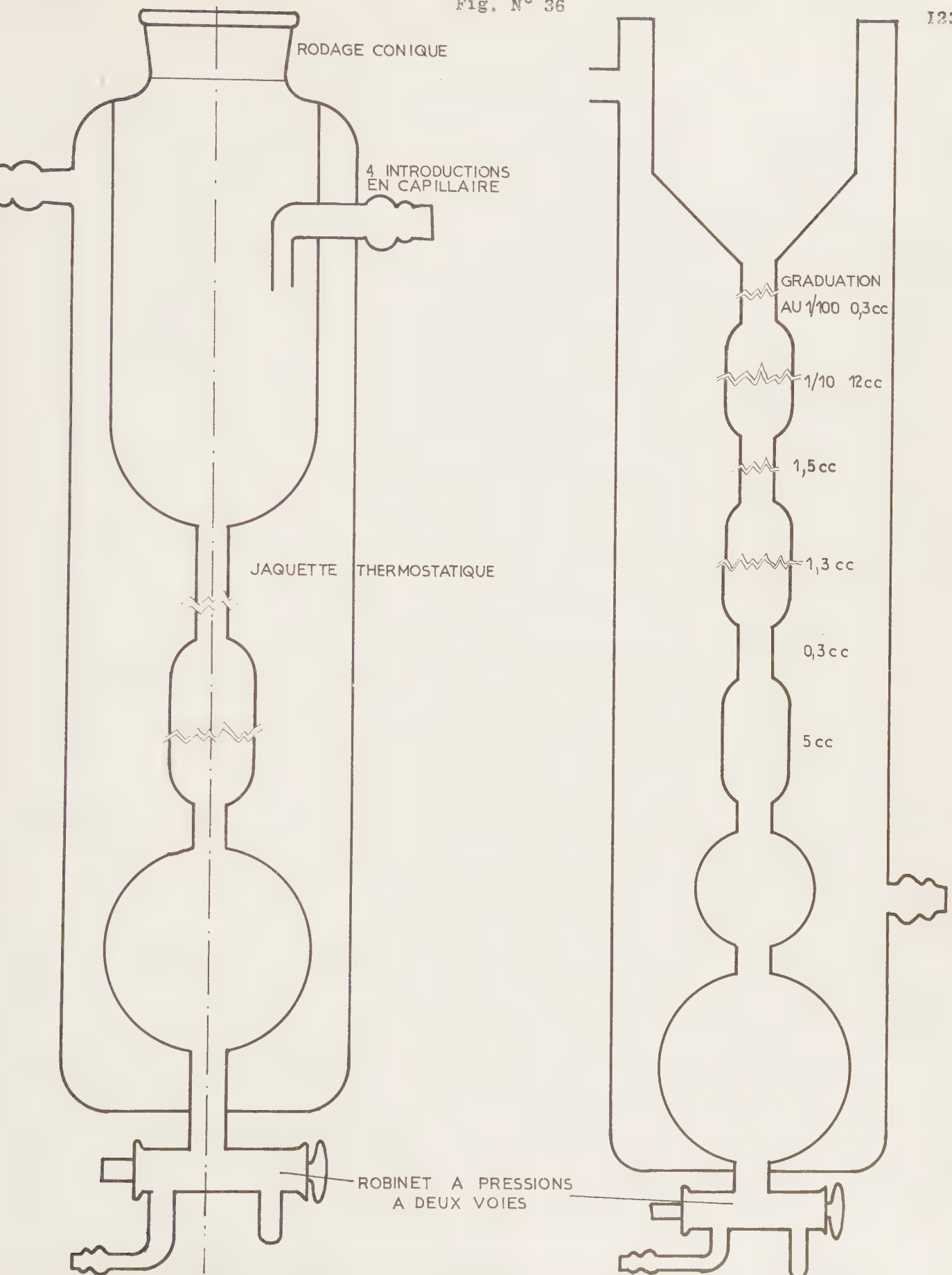
2 - Description de l'appareillage

La détermination expérimentale du point critique s'effectue dans une burette mélangeur - décanteur que l'on utilise couramment pour la mesure de point de trouble ; le schéma d'une telle burette est reproduit fig. N° 36.

L'injection des composés liquides se fait par l'intermédiaire d'une burette "seringue" à piston. Les produits sont alors introduits dans le mélangeur - décanteur au moyen de tubes capillaires. Les trois composants sont agités mécaniquement et, après décantation, on fait descendre les phases qui apparaissent en manoeuvrant un réservoir de mercure communiquant avec l'appareil. On mesure les deux phases dans un tube gradué au $\frac{1}{10}$ cc.

Fig. N° 35





MELANGEUR DECANTEUR POUR LA DETERMINATION DE L'ISOTHERME D'EQUILIBRE

Pour obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de s'assurer, avant de passer à l'essai suivant, qu'on se trouve bien à l'équilibre, et dans ce but, il est bon de reprendre la mesure.

3 - Résultats - Critiques

L'examen des courbes isovolumes montre que celles-ci épousent la forme de l'isotherme de solubilité et convergent effectivement au point critique, mais de façon non rectiligne. On ne peut donc pas déterminer le point critique par extrapolation linéaire des courbes isovolumes.

En annexe 13, on trouvera :

- les résultats relatifs à l'étude expérimentale du système Acétone - Eau - Heptane ;
- l'interprétation des phénomènes décrits plus haut ;
- le mode de calcul des courbes isovolumes ;
- les représentations de ces courbes en coordonnées triangulaires et rectangulaires pour les systèmes Acétone - Eau - NC7, Acétone - Eau - Méthyléthylcétone, Acétone - Eau - 112 Trichloroéthane.

2 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE LIQUIDE-THERMALE

1 - Appareillage

Nous avons utilisé l'appareillage mis au point dans les laboratoires de l'I.F.P. :

- pour les points de trouble, l'appareil se compose d'une burette mélangeur-décanteur (fig. 36) dont la différence avec les burettes classiques réside dans le fait suivant : les graduations de la burette sont variables, et on peut ainsi mesurer des phases ayant un volume très petit avec une grande précision (on peut apprécier le $\frac{1}{100}$ e de cm³).

De même, si on veut mesurer avec précision un volume important, il suffit de le placer entre deux traits de burette graduée au $\frac{1}{100}$. Ceci suppose évidemment un étalonnage préalable du volume libre séparant les deux fractions de burette ayant des graduations différentes. Le dernier appareillage présente sur les précédents l'avantage d'être très simple, très précis et très facile à manier : il suffit de déplacer le bouchon de liège qui recouvre l'appareil pour introduire les produits ; cela évite donc capillaires et seringues dont l'utilisation est peu commode quand on travaille sur des hydrocarbures volatils (n-Heptane, Méthylcyclohexane, Cyclohexane). En effet, ces produits se vaporisent dans les capillaires et empêchent l'introduction des liquides en un seul jet, il en résulte une erreur sur les volumes mesurés.

- pour les lignes d'équilibre, l'appareil consiste simplement en un mélangeur décanteur thermostaté de grand volume. Les liquides y sont introduits, soit par des capillaires, s'il s'agit du solvant, soit par l'intermédiaire d'une pipette de précision.

2 - Mode opératoire

Nous avons étudié le système Heptane - Cyclohexane - Aniline à diverses températures : 0, 15, 25 et 40°C.

Caractéristiques des produits utilisés

CORPS	Données expérimentales:		Littérature		Provenance :
	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	des produits :
Aniline	1,5861	1,018	1,5863	1,022	MERCK redistillé
Heptane	1,3880	0,6828	1,3877	0,6830	Heptane moteur A.S.T.M. (Phillips Pétroleum)
Cyclohexane	1,4261	0,779	1,4262	0,779	Prolabo pour analyses

Détermination des solubilités

Nous mesurons les solubilités par la méthode des volumes de phases exposée par RIFAI (16). On part, s'il s'agit d'une solubilité binaire, d'un corps pur A dans lequel on verse le corps B jusqu'à l'apparition de deux phases et le volume V_E de la phase qui apparaît est une fonction linéaire du volume du corps B versé

$$V_E = \alpha v + V_0$$

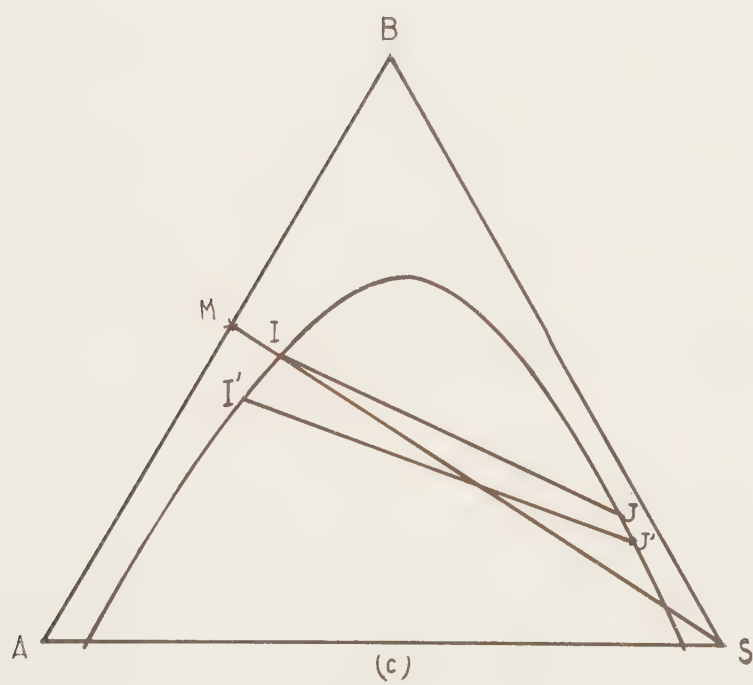
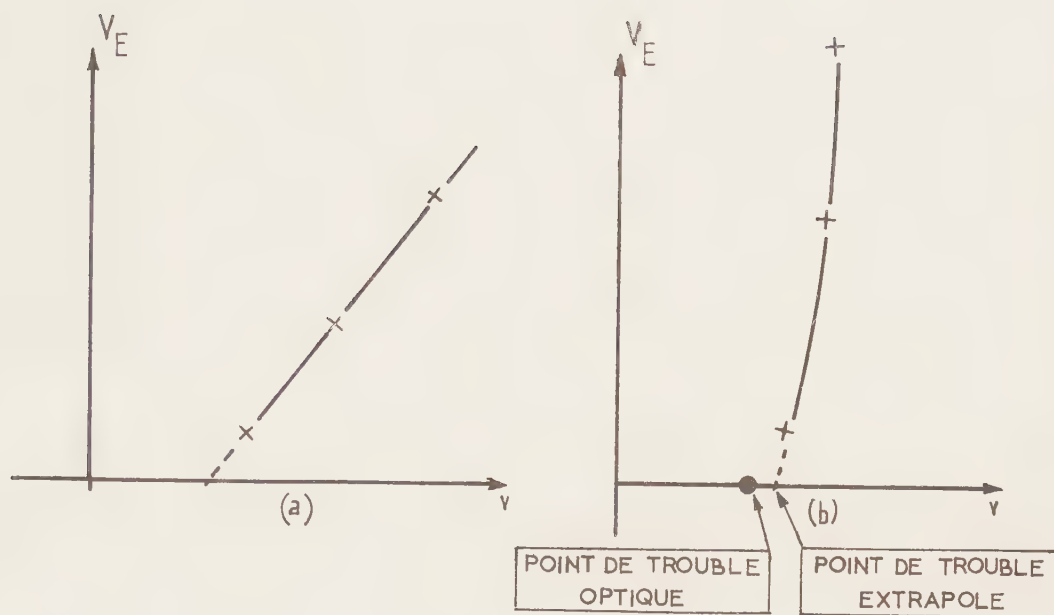
Si on trace la droite V_E en fonction de v , l'intersection avec l'axe des abscisses correspond au point de trouble.

Cette méthode est également applicable dans le cas d'un mélange ternaire, dans la mesure où on ne s'éloigne pas trop du point de trouble optique ; en effet, si on part d'un mélange M de deux constituants A et B et qu'on ajoute du solvant S, il n'y a qu'une ligne d'équilibre passant par I, point représentatif de la solubilité du corps S dans le mélange A - B. Si après le trouble, on ajoute des quantités importantes de solvant S, le point représentatif du mélange global ne se situera plus sur la ligne d'équilibre IJ (fig. 37 c) mais sur la ligne d'équilibre voisine I' J', de sorte que le volume de la phase qui apparaît ne sera plus une fonction linéaire du volume v du corps S versé, et l'extrapolation jusqu'à $V_E = 0$ peut conduire à des erreurs, comme l'indique la figure 37 b, page 127.

Mode d'analyse des phases en équilibre (chromatographie gazeuse)

Nous analysons nos phases en équilibre contenant Heptane - Cyclohexane et Aniline en deux temps : on sépare tout d'abord hydrocarbures - aniline sur une première colonne, puis on détaille ces hydrocarbures sur une deuxième colonne. Nous reproduisons en annexe 16 deux chromatogrammes relatifs à la séparation Hydrocarbure - Aniline et hydrocarbures entre eux.

Fig. N° 37



CARACTERISTIQUES:

PLANGES
SEPARER

	: Chromatographe :	: Colonne :	: Phase stationnaire :	: Température d'utilisation :	: Gaz porteur :	: Débit :	: Courant de pont :	: Ordre de sortie des pics :
Hydrocarbures	: Griffin :	: 2m en :	: Apiezon 7,5 % :	: 140 °C :	: Hélium :	: 4l/heure :	: 150mA :	: Hydrocarbures en 2' :
Aniline	: Griffin :	: tube 4-6: sur chromosorbe :	: White :	: :	: :	: :	: :	: Aniline en 5' :
Cyclohexane	: Griffin :	: 2m en :	: UCON 15 % :	: 31 °C :	: Hélium :	: 3l/heure :	: 150mA :	: Cyclohexane plus :
Heptane	: Griffin :	: tube 4-6: sur brique :	: :	: :	: :	: :	: :	: heptane au bout de 5' :

La méthode est longue car nous n'avons pas réussi à trouver les conditions opératoires permettant la séparation des trois constituants sur une même colonne. Néanmoins, elle s'avère assez précieuse puisqu'elle permet de doser quantitativement les trois constituants alors que les précédents travaux sur l'aniline de HUNTER et BROWN (26), VAUTONNESSIAN et FENSKE (37), DURANDET (38) et LEIVOLSHIMT (33) ne dosaient que les hydrocarbures après s'être débarrassés de l'aniline par lavage à l'acide chlorhydrique dilué, ou bien étalonnaient l'isotherme de solubilité en indice de réfraction et prenaient l'indice de réfraction des phases en équilibre.

Des bilans matière ont été faits dans tous les cas pour contrôler la précision des expériences : le bilan matière complet effectué pour le système n-Heptane - Cyclohexane - Aniline à 0°C figure en annexe 14. Des bilans matière ont également été faits à 15, 25 et 40°C et conduisent à des résultats analogues.

3 - Résultats expérimentaux

Nous faisons figurer les résultats en fractions pondérales car ils nous sont fournis tels quels de par l'expérience. Néanmoins, dans l'annexe 15, tous ces résultats seront exprimés en fractions molaires, car elles interviennent dans les méthodes d'interpolation.

$T = 0^{\circ}\text{C}$ | - n-Heptane(1) - Cyclohexane(2) - Aniline(3)

- Isotherme de solubilité

x(1)	0	0	0,0292	0,172	0,448	0,7546	0,9581
x(2)	0,1101	0,9352	0	0,783	0,512	0,214	0
x(3)	0,8899	0,0648	0,9708	0,045	0,0398	0,0314	0,0419

- Lignes d'équilibre

x(1,1)	0,085	0,2777	0,447	0,620	0,8348
x(2,1)	0,8500	0,6808	0,515	0,348	0,1183
x(3,1)	0,065	0,0425	0,038	0,032	0,0469
x(1,2)	0,0049	0,0117	0,0199	0,0257	0,0287
x(2,2)	0,0956	0,0683	0,0619	0,0409	0,0116
x(3,2)	0,8995	0,9200	0,9182	0,9334	0,9597

A noter que nous avons atteint la température de 0°C à l'aide d'alcool éthylique (agent de circulation dans le thermostat) refroidi par de la neige carbonique.

T = 15°C

- Isotherme de solubilité

x(1)	0	0	0,0415	0,2399	0,5289	0,741	0,9443
x(2)	0,1628	0,8758	0	0,6848	0,4021	0,295	0
x(3)	0,8372	0,1242	0,9585	0,0758	0,0619	0,064	0,0557

- Lignes d'équilibre

x(1,1)	0,088	0,2966	0,598	0,7032	0,8621
x(2,1)	0,802	0,630	0,342	0,2378	0,08
x(3,1)	0,110	0,0734	0,060	0,0590	0,0579
x(1,2)	0,098	0,0181	0,0351	0,038	0,042
x(2,2)	0,1532	0,115	0,0508	0,032	0,01
x(3,2)	0,7488	0,8635	0,9141	0,930	0,948

T = 25 °C

- Isotherme de solubilité

x(1)	0	0	0,0632	0,9228	0,6601	0,4162	0,2642	0,1537	0,0409
x(2)	0,2693	0,7963	0	0	0,251	0,4747	0,6028	0,701	0,1259
x(3)	0,7307	0,2037	0,9368	0,0772	0,0889	0,1091	0,1330	0,1453	0,8322

- Lignes d'équilibre

x(1,1)	0,104	0,295	0,398	0,6493	0,712	0,7998	0,832
x(2,1)	0,742	0,577	0,485	0,2541	0,201	0,121	0,095
x(3,1)	0,154	0,128	0,117	0,0966	0,087	0,0792	0,073
x(1,2)	0,017	0,0404	0,0462	0,0526	0,0573	0,0575	0,061
x(2,2)	0,232	0,1475	0,105	0,0489	0,032	0,022	0,0156
x(3,2)	0,751	0,8121	0,8488	0,8985	0,9107	0,9205	0,9234

T = 40°C

- Isotherme de solubilité

x(1)	0,8736	0,7124	0,5285	0,4093	0,2105	0,0720	0,0914
x(2)	0	0,1624	0,3014	0,3968	0,4900	0	0,0896
x(3)	0,1264	0,1252	0,1701	0,1939	0,2995	0,9280	0,8188

- lignes d'équilibre

x(1,1)	0,7377	0,685	0,420	0,321
x(2,1)	0,0959	0,1854	0,350	0,442
x(3,1)	0,1364	0,1296	0,1822	0,237
x(1,2)	0,0877	0,0914	0,081	0,0745
x(2,2)	0,0249	0,0443	0,1042	0,1718
x(3,2)	0,8874	0,8643	0,8282	0,7537

Nous avons vérifié la compatibilité de nos résultats expérimentaux au moyen du test de HAND.

Nous portons en coordonnées doublement logarithmiques :

- en abscisses, le rapport $\frac{x(2,1)}{x(1,1)}$ de la fraction pondérale du cyclohexane dans la phase hydrocarbure à la fraction pondérale de l'heptane dans la même phase.
- en ordonnées, le rapport $\frac{x(2,2)}{x(3,2)}$ de la fraction pondérale du cyclohexane dans la phase solvant à la fraction pondérale de l'aniline dans la même phase.

Comme on peut le constater (fig. N° 38 et 39), les points représentatifs des lignes d'équilibre en coordonnées logarithmiques sont alignés pour les quatre températures considérées.

Nous avons représenté (fig. N° 40 à 43) les diagrammes triangulaires pondéraux pour le système NC7 - $C_{10}H_{12}$ - Aniline aux 4 températures étudiées.

4 - Application des méthodes de prévision

Influence de la température

a) Méthode de prévision

Nous avons recalculé les diagrammes d'équilibre déterminés expérimentalement, à partir de données exclusivement binaires. Comme on peut le constater (fig. N° 44 à 46), la prévision s'avère très correcte à $T = 0, 15$ et 25°C , car les zones de miscibilité réciproque sont assez symétriques ; à $T = 40^{\circ}\text{C}$, l'introduction d'une ligne d'équilibre (fig. N° 47. .) permet de corréler les résultats expérimentaux.

b) Evolution des diagrammes d'équilibre en fonction de la température

Comme on peut le constater, nous sommes passés de diagrammes ouverts ($T = 0, 15$ et 25°C) au diagramme fermé ($T = 40^{\circ}\text{C}$). Il est donc intéressant dans ce dernier cas d'utiliser les paramètres B(2) et C(2) relatifs au mélange homogène à $T = 40^{\circ}\text{C}$ et déterminés au chapitre C par extrapolation linéaire des mêmes paramètres aux autres températures. Nous avons opéré de même pour le système ternaire NC7 - MCH - Aniline à $T = 50^{\circ}\text{C}$ et NC7 - $C_{10}H_{12}$ - Furfurol à $T = 30^{\circ}\text{C}$. Les valeurs des paramètres B(2) et C(2) obtenus par extrapolation sont indiquées au paragraphe IV du chapitre C. L'examen des courbes de sélectivité et de distribution (fig. N° 47 à 50) montre que la prévision est remarquable et que, dans le cas important des diagrammes fermés, on peut donc introduire sur le mélange devenu homogène hydrocarbure - solvant les paramètres B et C déterminés par extrapolation linéaire en fonction de la température.

5 - Incertitude sur la détermination expérimentale

a) Détermination des solubilités binaires mutuelles par mesure de point de trouble

On peut distinguer lors de la mesure de la solubilité du corps 1 dans le corps 2 trois causes d'erreur :

- l'introduction du corps 1 est effectuée par l'intermédiaire d'une burette seringue. S'il s'agit d'un hydrocarbure, nous évaluons l'erreur absolue à 0,01 cc du fait de la forte tension de vapeur des hydrocarbures considérés (n-Heptane, Cyclohexane) et de la vaporisation dans le capillaire.

Au contraire, si on introduit de l'aniline, composé peu volatil, l'erreur est ramenée à 0,005 cc.

- la mesure du volume des phases qui apparaissent fait intervenir deux lectures sur une burette graduée au $\frac{1}{100}$ e de cc. Pour chaque lecture, nous admettons une erreur de 0,005.

- l'équilibre a été supposé atteint au bout d'une demi-heure d'agitation et la décantation réalisée après vingt minutes. Néanmoins, des gouttes de liquide appartenant à la phase lourde restent en suspension dans la phase légère et parfois se collent aux parois de l'appareil à point de trouble. Il en est de même pour les gouttes de phase légère en suspension dans la phase lourde.

Nous avons cependant négligé ces causes d'erreur car des précautions avaient été prises pour les limiter au maximum (longue décantation, rotation lente des phases...). En résumé, l'erreur absolue sur la détermination de la solubilité d'un hydrocarbure dans l'aniline, exprimée en centimètre-cube de l'hydrocarbure versé, s'élève à :

$$0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ cc}$$

Au contraire, si on mesure la solubilité de l'aniline dans l'hydrocarbure, l'erreur absolue est ramenée à 0,015 cc.

On trouvera, en annexe I6, les détails sur les calculs d'erreur effectués pour le système NC7 - C_6H_{12} - Aniline.

b) Erreurs sur la détermination des points conjugués représentant les phases en équilibre

Nous avons analysé les phases en équilibre par voie chromatographique ; la séparation des trois constituants dans chacune des deux phases s'effectue en deux étapes, ce qui multiplie les causes d'erreur. Dans l'annexe I6, nous avons rapporté les chromatogrammes relatifs à la séparation Hydrocarbure - Aniline d'une part, Hydrocarbures entre eux de l'autre.

La première séparation est très nette. Nous avons admis une erreur relative de détermination de 1 %. Par contre, la deuxième séparation est plus difficile car les pics sont beaucoup plus rapprochés ; il arrive alors que la ligne de base ne soit pas très bien définie, en particulier lors de la séparation Heptane - Cyclohexane en phase extrait. Nous avons obtenu lors de la séparation des hydrocarbures dans le raffinat (riche en hydrocarbure) et dans l'extrait (riche en solvant) une erreur relative de 2 %. Ces chiffres constituent une moyenne entre les divers essais effectués.

A remarquer que l'analyse du deuxième type(hydrocarbures entre eux dans les phases extrait et raffinat) nous fournit immédiatement la courbe de sélectivité.

c) Comparaisons avec les résultats calculés

Nous avons placé sur les figures N° 46 et 47 les points expérimentaux avec les rectangles d'erreur correspondants. Les résultats calculés sont en bon accord avec l'expérience, compte tenu des légères corrections résultant du calcul d'erreur.

CONCLUSION GENERALE

L'étude a porté sur la prévision des systèmes binaires et des systèmes ternaires à partir des corps purs ou d'un minimum de données expérimentales.

En ce qui concerne les mélanges binaires, nous avons fait les deux hypothèses suivantes :

1 - Le mélange constitué par un solvant en solution dans un hydrocarbure est considéré comme une solution régulière à condition de déterminer le paramètre de solubilité convenable δ_s^H du solvant en phase hydrocarbure ;

2 - Le mélange constitué par un hydrocarbure en solution dans un solvant peut être représenté par une solution analogue à celle d'HILDEBRAND pour les solutions régulières. Nous définissons dans ce cas une différence $(\Delta\delta)^S$ des paramètres de solubilité du solvant en phase polaire et de l'hydrocarbure. Cette quantité $(\Delta\delta)^S$ est caractéristique d'une famille d'hydrocarbures.

La détermination de δ_s^H et $(\Delta\delta)^S$ est effectuée à partir de la connaissance, pour une famille donnée d'hydrocarbures, des solubilités expérimentales d'un mélange de référence hydrocarbure - solvant.

Nous avons, par ces moyens, calculé les solubilités :

- de mélanges très peu miscibles - Ex. : eau dans les hydrocarbures (paraffines, aromatiques, oléfines) et hydrocarbures (paraffines - cycloparaffines, naphtènes, oléfines - dioléfines, aromatiques) dans l'eau ;

- de mélanges partiellement miscibles - Ex. : Aniline - Paraffines ou Naphtènes, et Furfurol - Paraffines ou Naphtènes.

L'accord entre valeurs calculées et mesures expérimentales est excellent.

Pour les mélanges ternaires nous avons mis au point une méthode d'interpolation basée sur l'équation de PEDLICH et KISTER, qui a pour but de prévoir les diagrammes d'équilibre liquide liquide ternaire ouverts et fermés, à partir des données binaires.

Dans le cas des diagrammes ouverts du type 1 - 2 - 3, la prévision est effectuée à partir des solubilités binaires mutuelles sur les côtés 2 - 3 et 3 - 1 et d'une hypothèse d'idéalité sur le côté 1 - 2 ;

Exemples : NC_7 - MCH - S ou NC_7 - C_6H_{12} - S
 (1) (2) (3) (1) (2) (3)

Cette prévision est excellente si les solubilités binaires sont faibles ou symétriques ; au contraire, la prévision n'est plus acceptable lorsque les solubilités mutuelles des mélanges binaires sont importantes ou ne sont plus symétriques (la solubilité de l'hydrocarbure dans le solvant est très différente de la solubilité du solvant dans l'hydrocarbure). L'introduction d'une ligne d'équilibre ternaire permet alors une interpolation plus exacte et la méthode de prévision s'avère très efficace.

Dans le cas des diagrammes fermés, la prévision des équilibres ternaires à partir des données binaires est possible dans des zones éloignées du point critique ; les courbes de sélectivité et de distribution calculées sont voisines de celles données par l'expérience. L'introduction d'une ligne d'équilibre ternaire améliore très nettement l'accord entre le calcul et l'expérience.

Nous avons également montré qu'on pouvait passer des systèmes ouverts aux systèmes fermés en extrapolant, en fonction de la température, les valeurs des paramètres B et C relatifs aux mélanges binaires.

L'intérêt de toutes ces méthodes de prévision réside en ce qu'elles ne font intervenir que des données sur les corps purs pour calculer les solubilités binaires, et des données expérimentales binaires, généralement très faciles à obtenir, pour calculer les lignes d'équilibre ternaire.

Nous avons également montré qu'on pouvait appliquer les résultats de la théorie d'HILDEBRAND à des mélanges composés de corps polaires et que le développement empirique de REDLICH et KISTER représentait bien l'équilibre liquide liquide ternaire.

Il serait donc intéressant, dans un travail futur, d'adapter l'équation de REDLICH et KISTER à la représentation des mélanges liquide quaternaire ce qui peut être obtenu en utilisant les relations générales donnant le logarithme du coefficient d'activité d'un constituant à partir du développement de la fonction $Q = \frac{\Delta G_m}{2,303 RT}$. Il serait alors possible d'étudier l'effet de l'antisolvant lors de la séparation de mélanges binaires et de calculer la répartition des éléments d'un mélange ternaire lors de l'extraction par un solvant unique.

L'étude de l'extrapolation avec la température des coefficients d'activité à dilution infinie, c'est-à-dire des paramètres B et C de REDLICH et KISTER, devrait permettre la prévision des équilibres liquide - vapeur et le passage de l'hétéroazéotropie à l'homoazéotropie.

De la même manière, l'évolution avec la température des constantes de REDLICH et KISTER devrait permettre la distillation des systèmes à 3 constituants qui ont une grande importance en pratique dans le domaine des distillations azéotropiques et extractives.

Fig. 33 - TEST D'OTOMER DE COMPATIBILITE DES LIGNES D'EQUILIBRE - Systeme NC7(1) - C₆H₁₂(2) - Aniline(3)

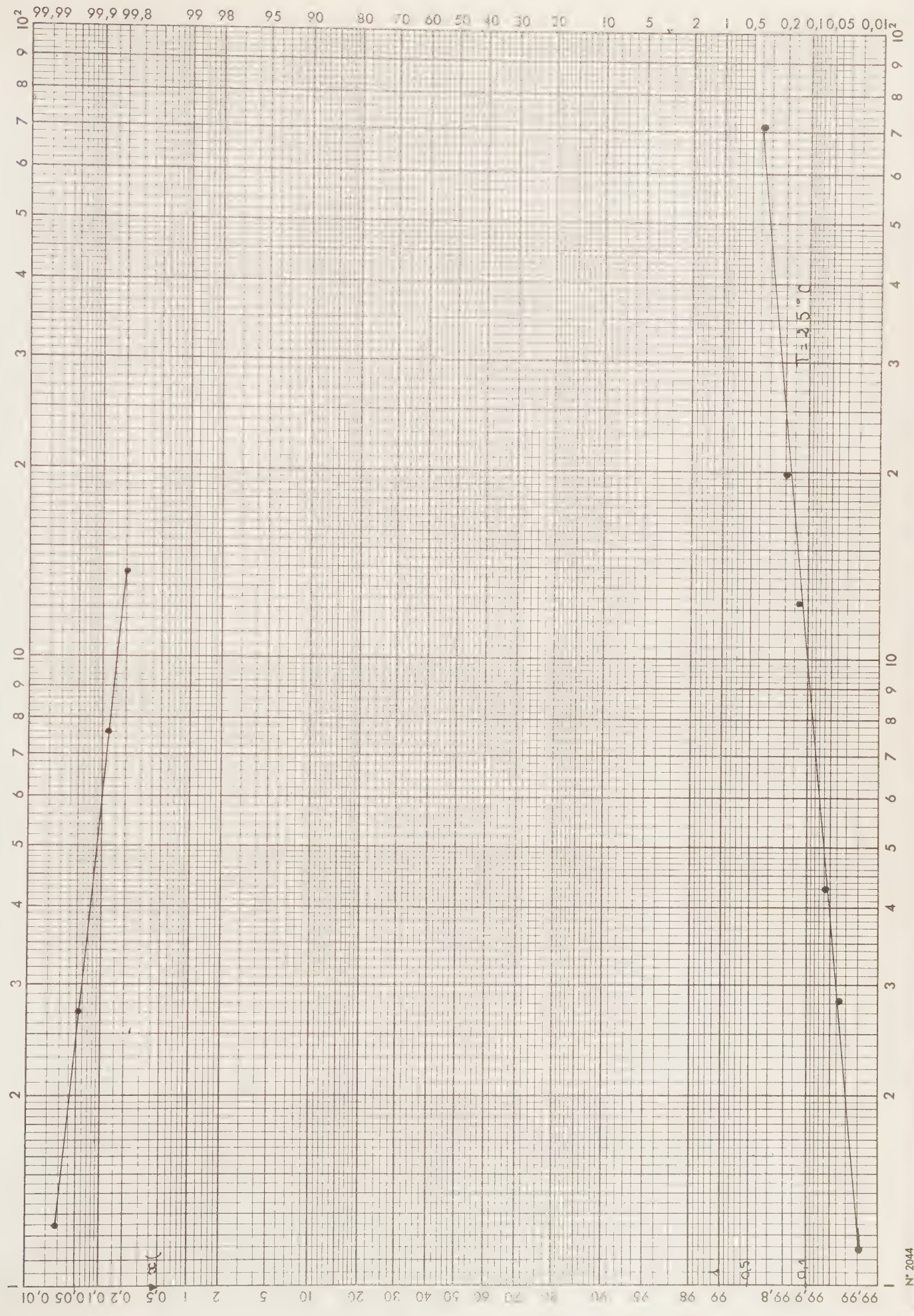


Fig. 39

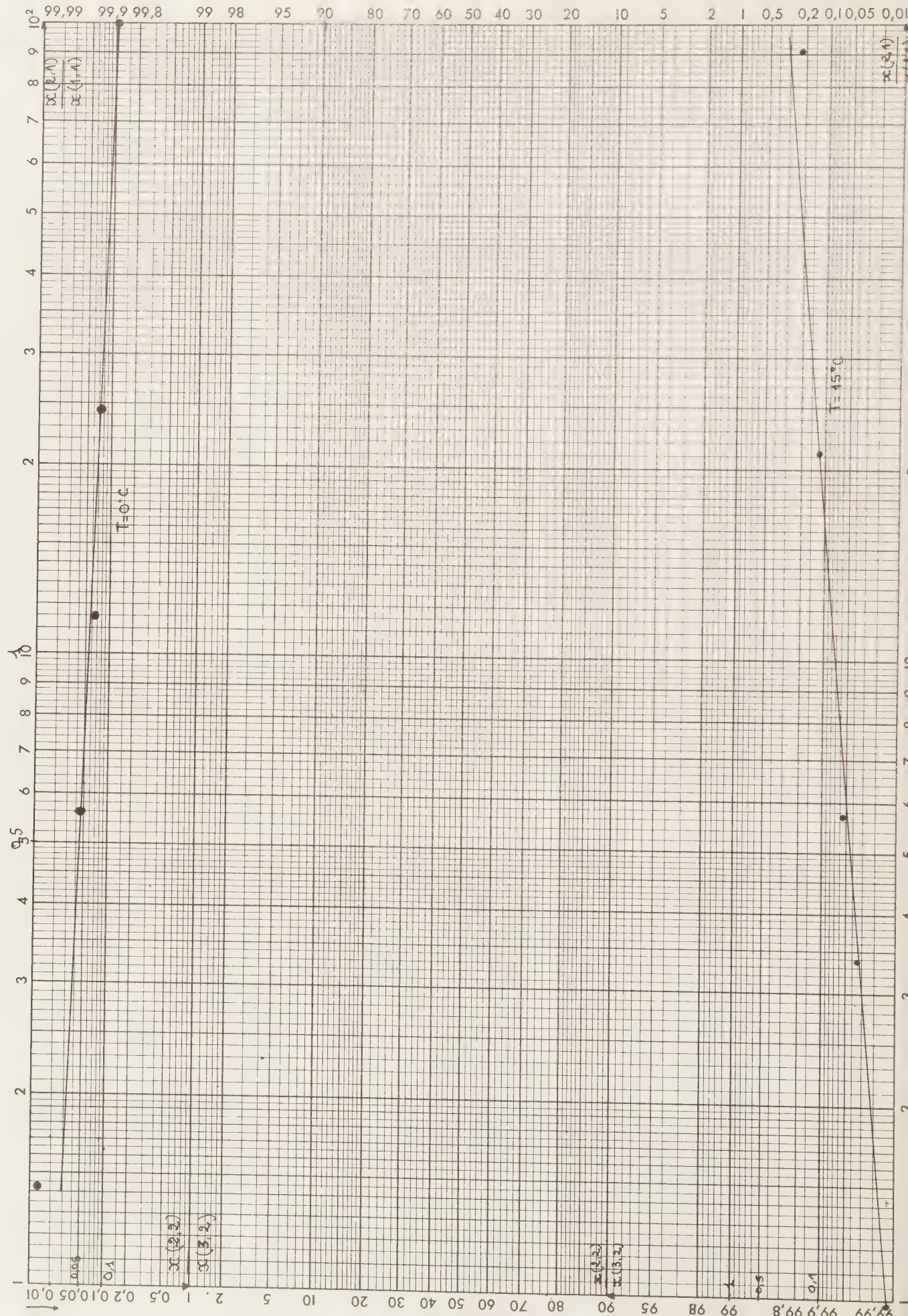


Fig. 40

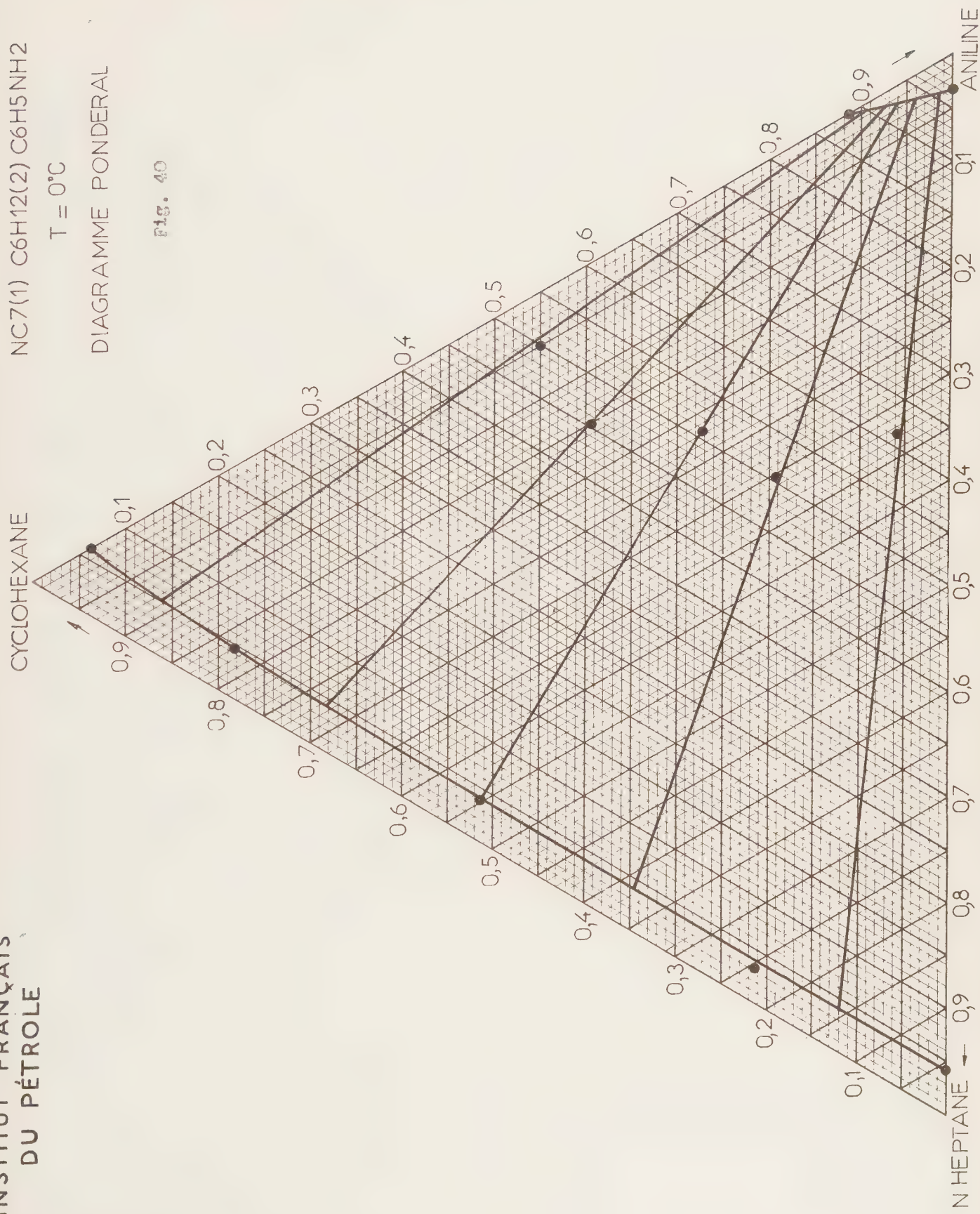
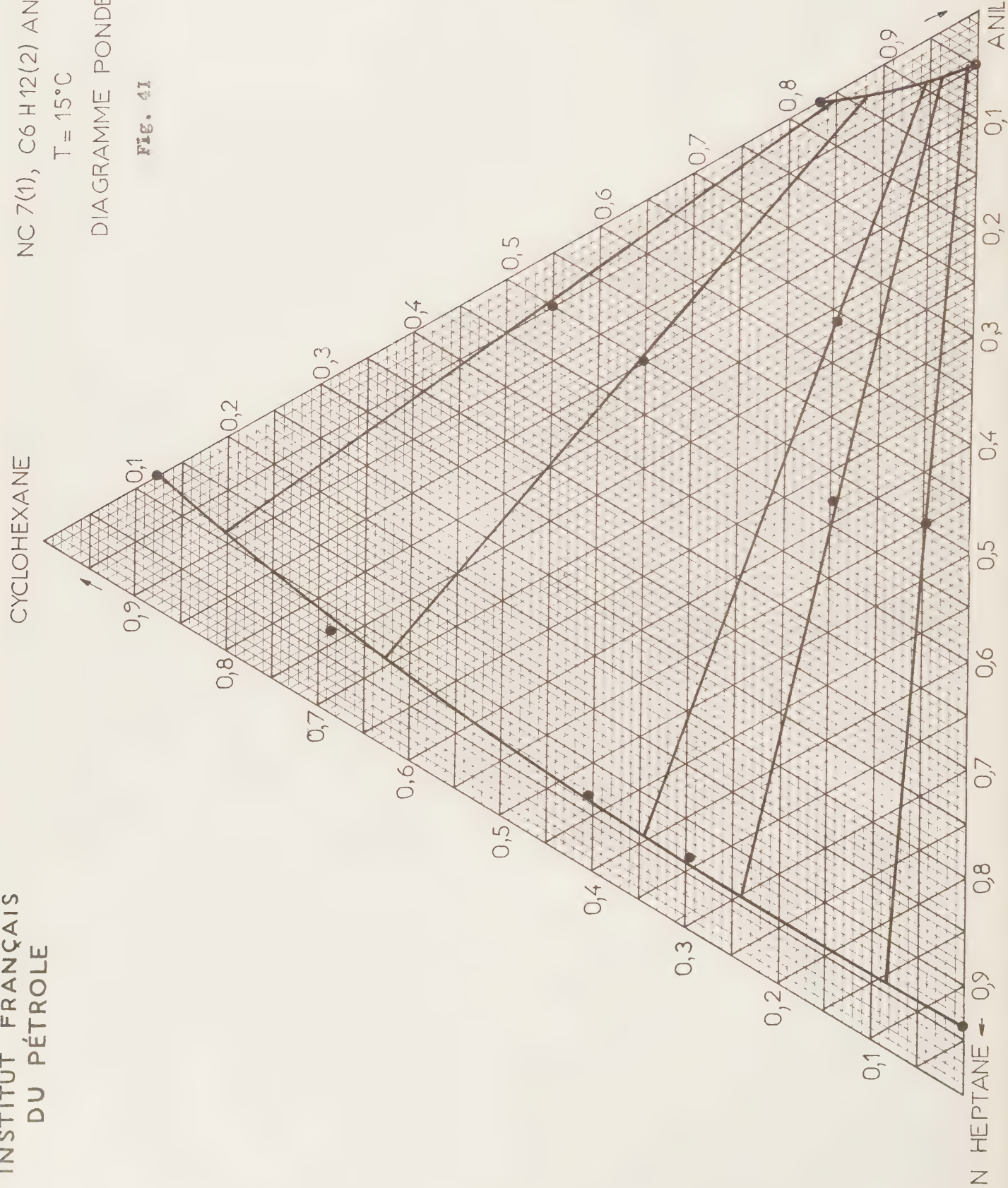


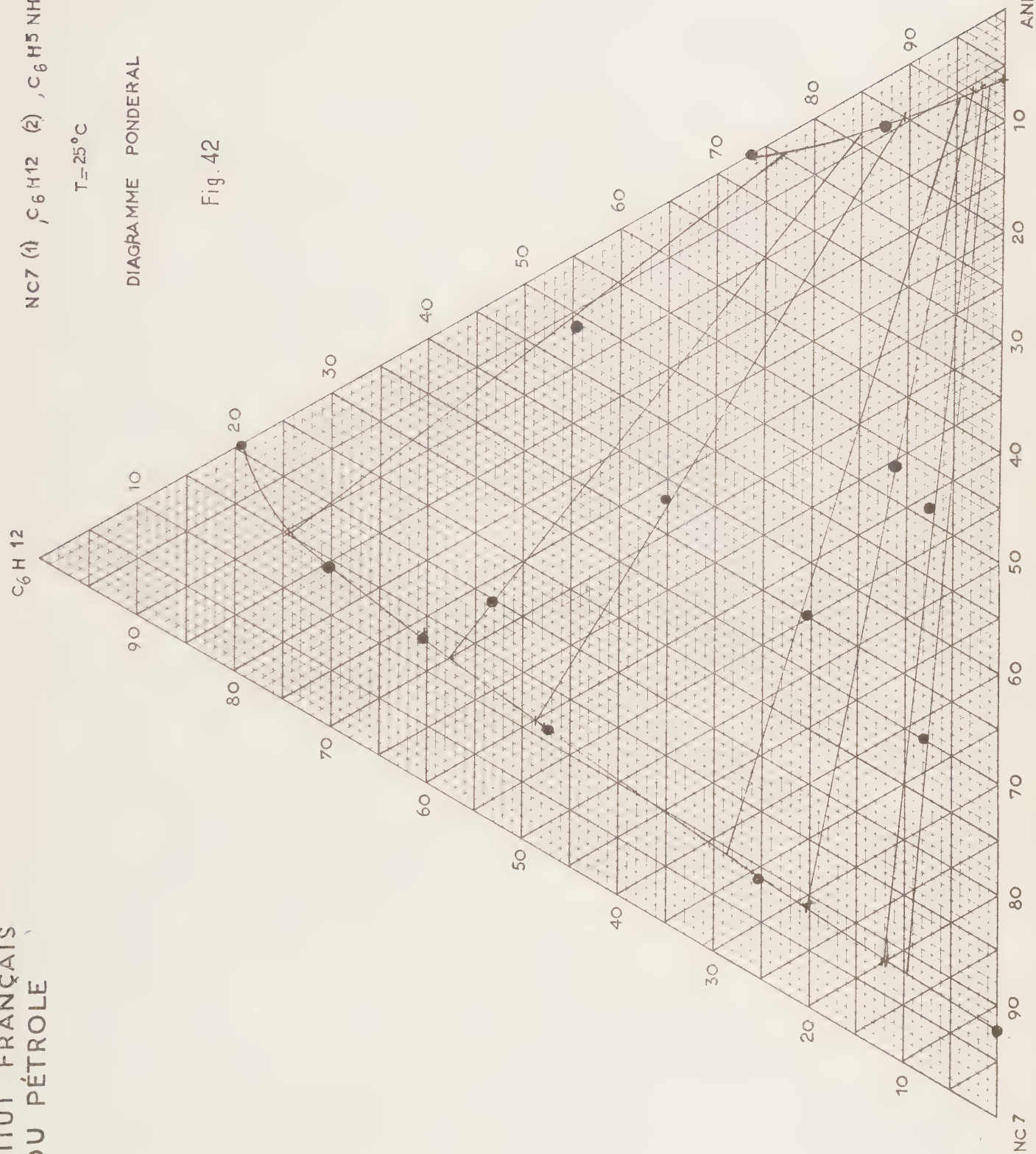
Fig. 41

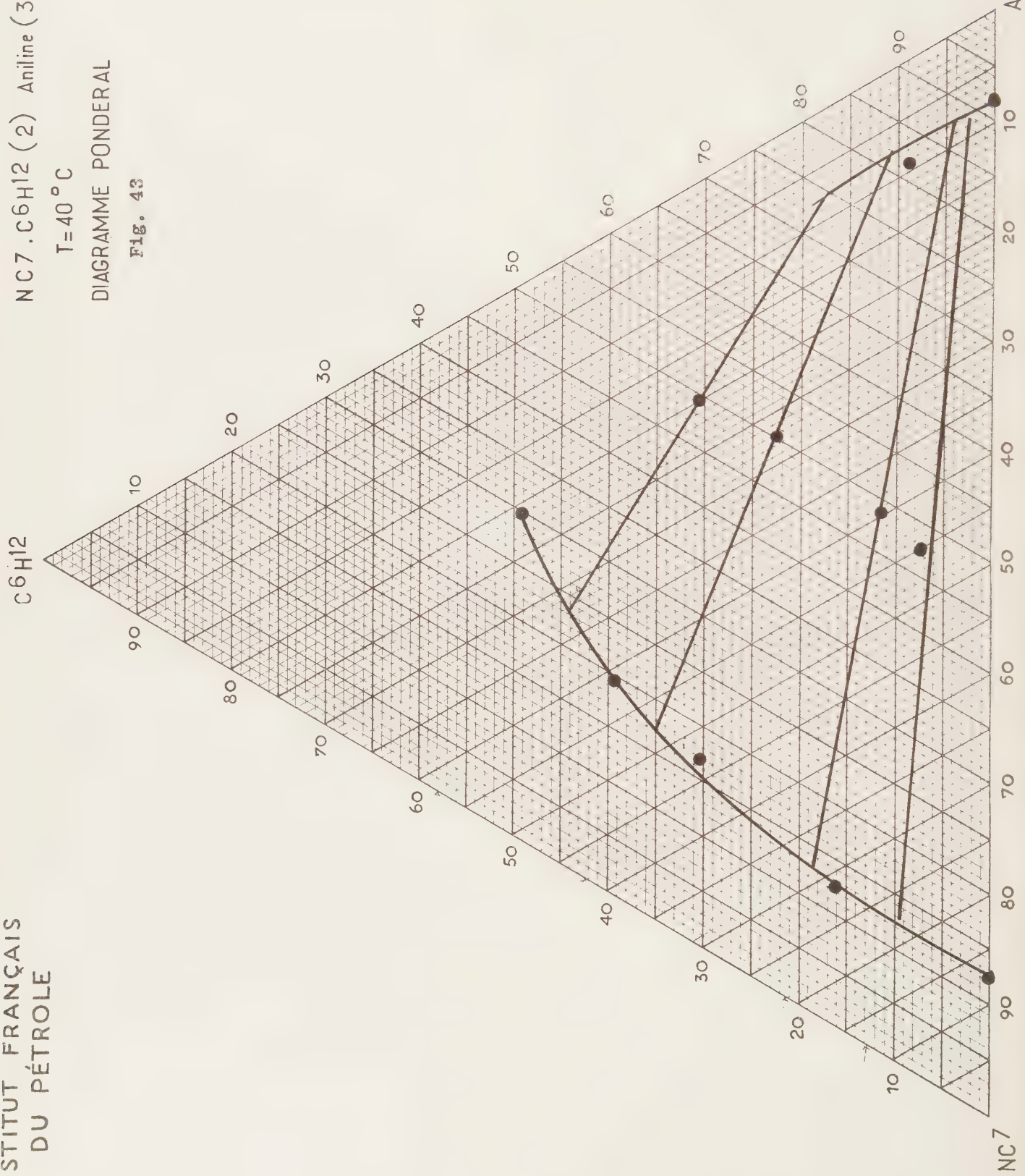


$T = 25^\circ C$

DIAGRAMME PONDERAL

Fig. 42

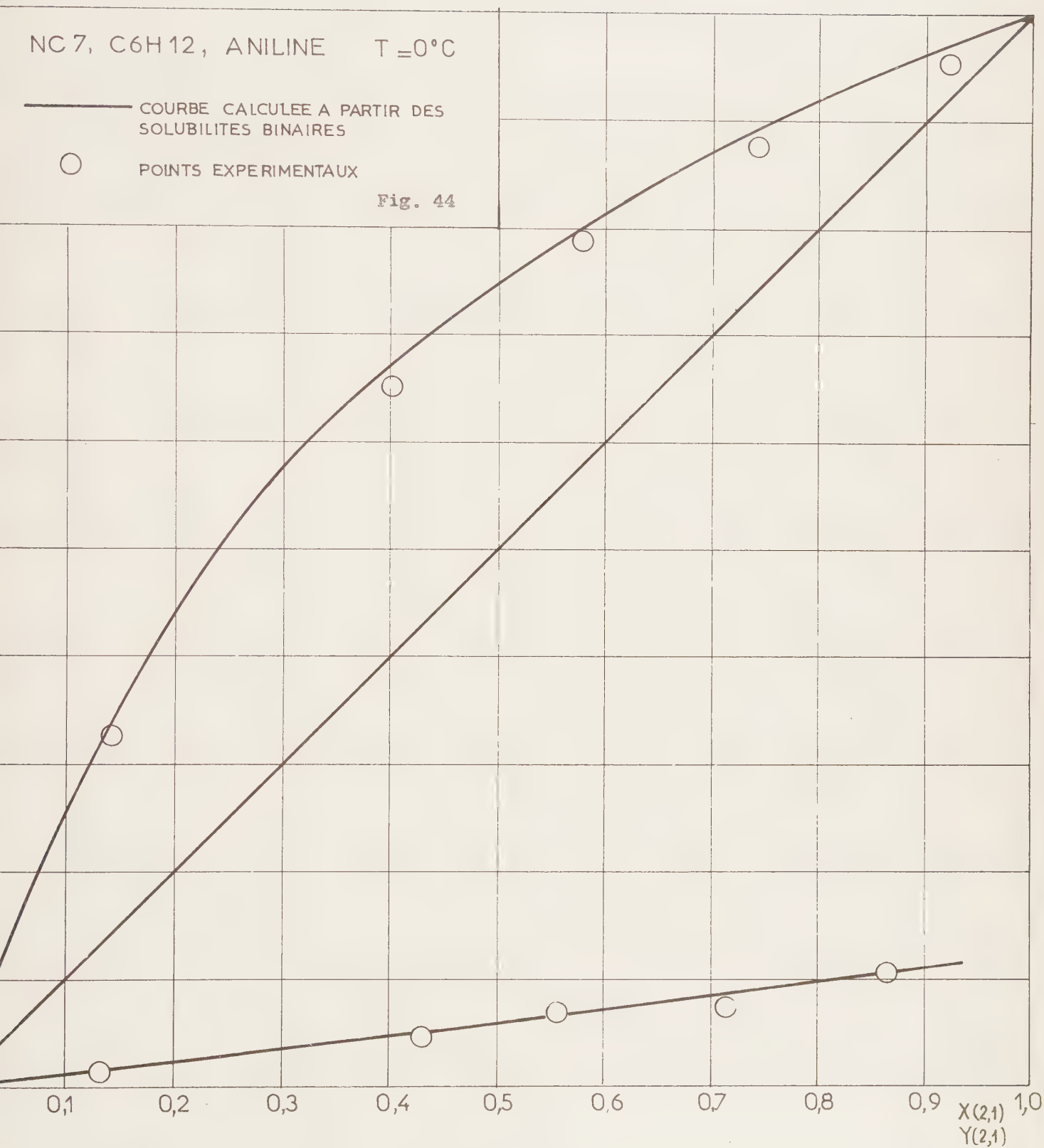




NC 7, C₆H₁₂, ANILINE $T=0^{\circ}\text{C}$ — COURBE CALCULEE A PARTIR DES
SOLUBILITES BINAIRES

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 44



$X(2,2)$
 $Y(2,2)$

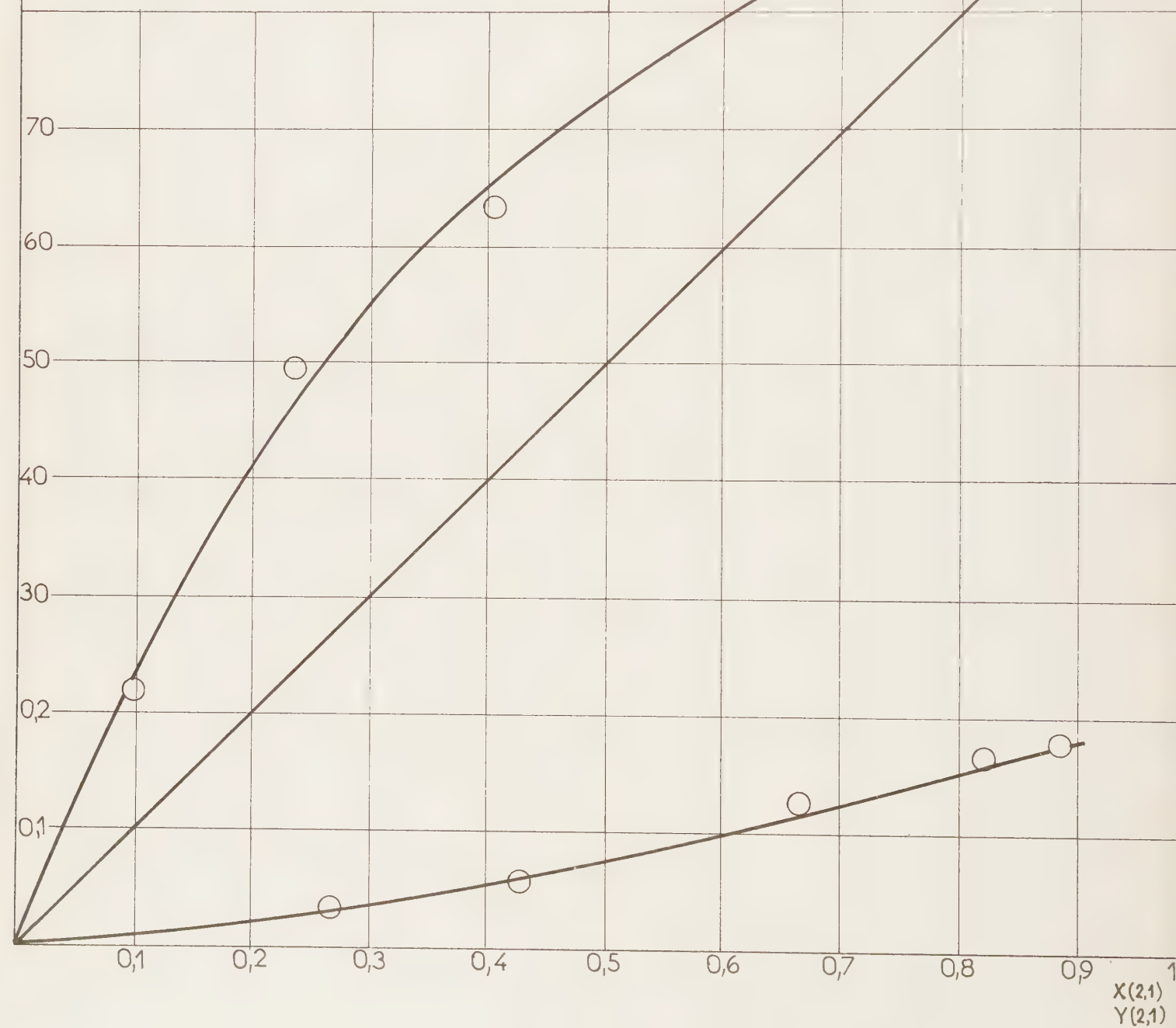
NC7 (1), C6 H12(2), ANILINE (3)

$T = 15^{\circ}\text{C}$

— COURBE CALCULEE A PARTIR DES
 SOLUBILITES BINAIRES

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 45



$X(2,1)$
 $Y(2,1)$

(2,2)

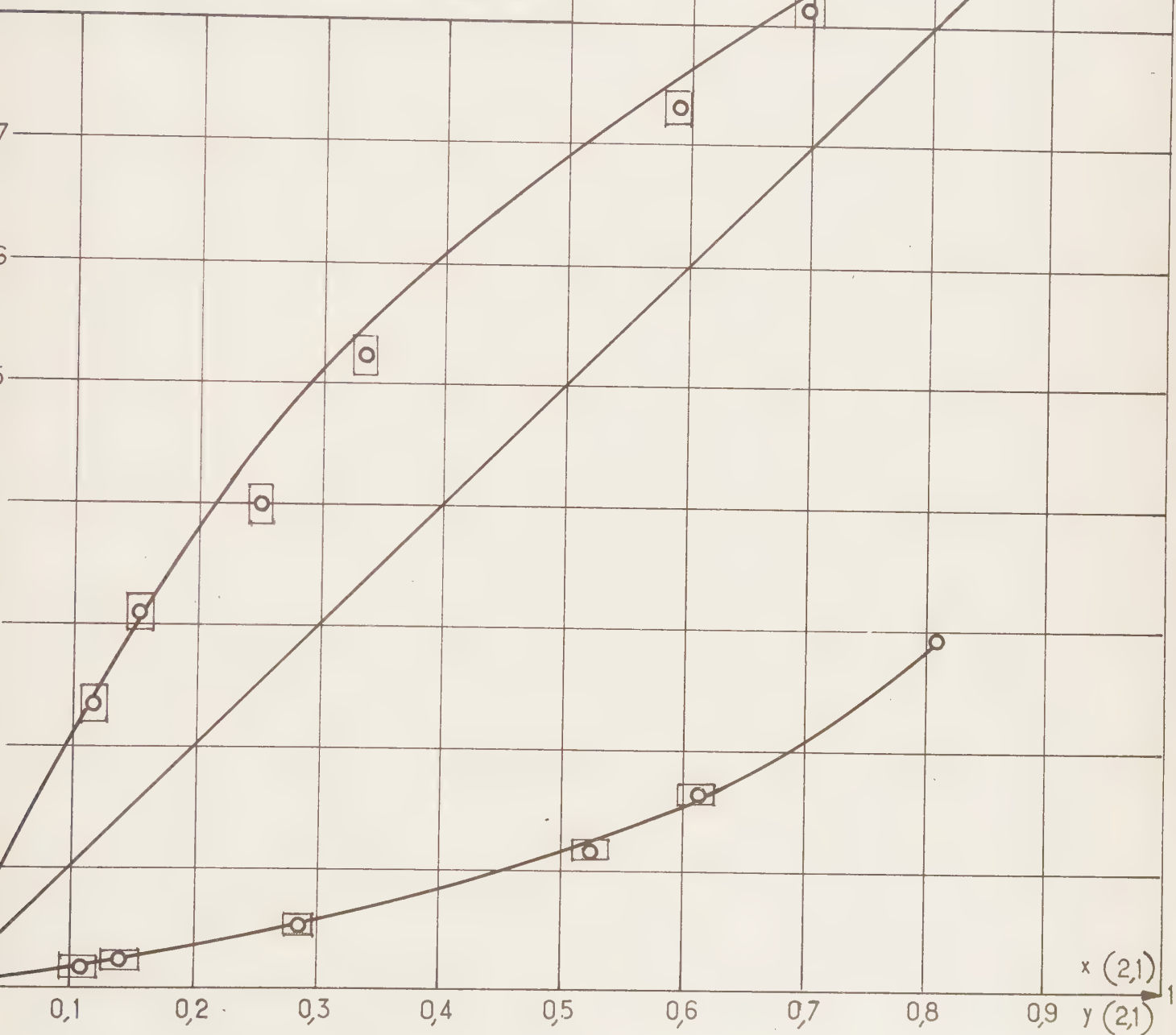
(2,2)

NC7 (1) C₆H₁₂ (2) ANILINE (3) T = 25 °C

— GOURBE CALCULEE A PARTIR DES SOLUBILITES BINAIRES.

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 46



$x(2,2)$
 $y(2,2)$

NC 7 (1) C₆H₁₂ (2) ANILINE (3) T=40°C

— COURBE CALCULEE A PARTIR DUNE LIGNE D'EQUILIBRE.

---- COURBE CALCULEE PAR EXTRAPOLATION DES CONSTANTES B(1) C(1) A PLUS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

○ POINTS EXPERIMENTAUX

Fig. 47

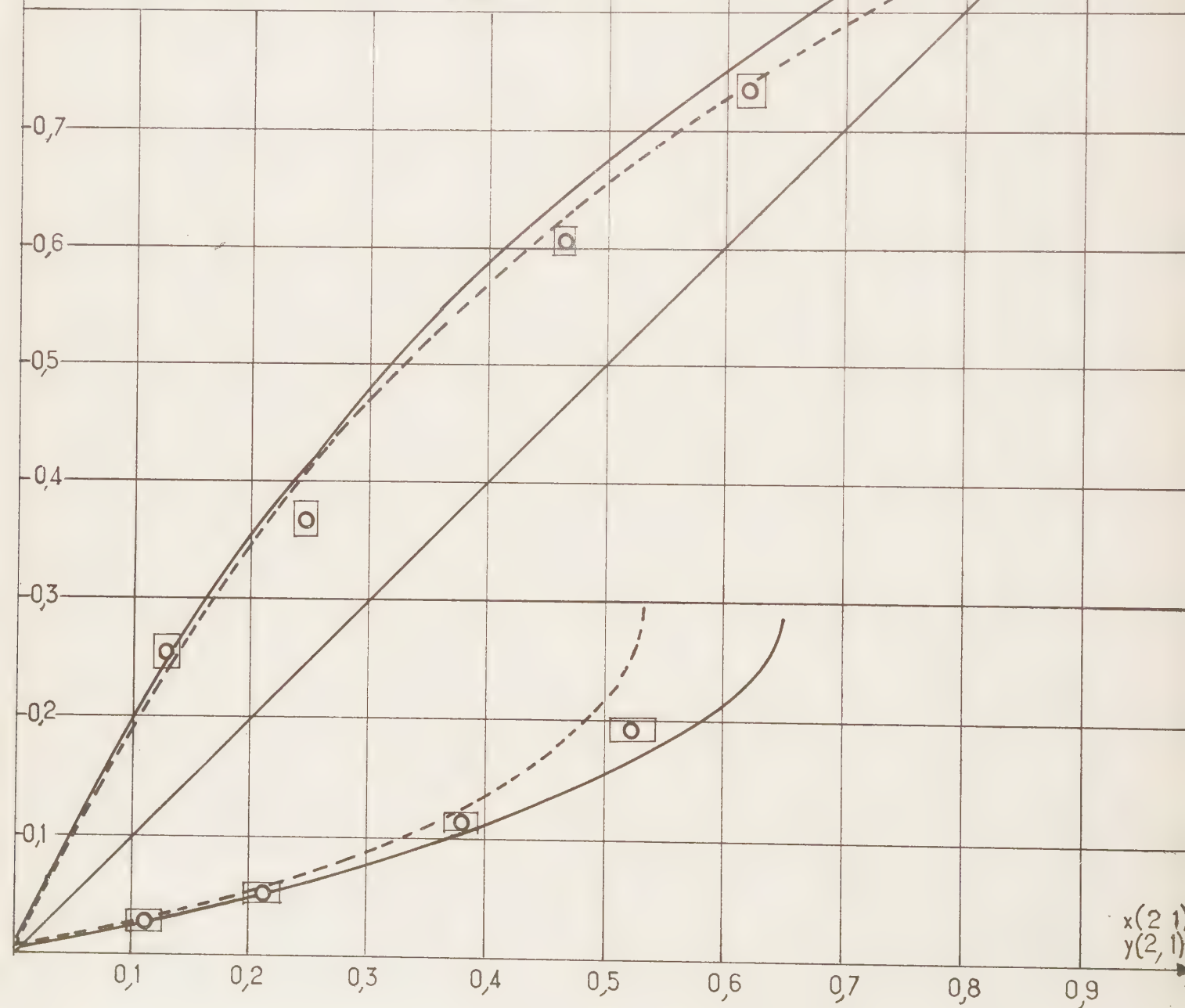


Fig. 48

HEPTANE (1) METHYLCYCLOHEXANE (2)
ANILINE (3) $T=50^{\circ}\text{C}$

— COURBE CALCULEE A PARTIR D'UNE
LIGNE D'EQUILIBRE
--- COURBE OBTENUE PAR EXTRAPOLATION
PARAMETRES DE REDLICH EN FONCTION DE LA
TEMPERATURE, ○ POINTS EXPERIMENTAUX

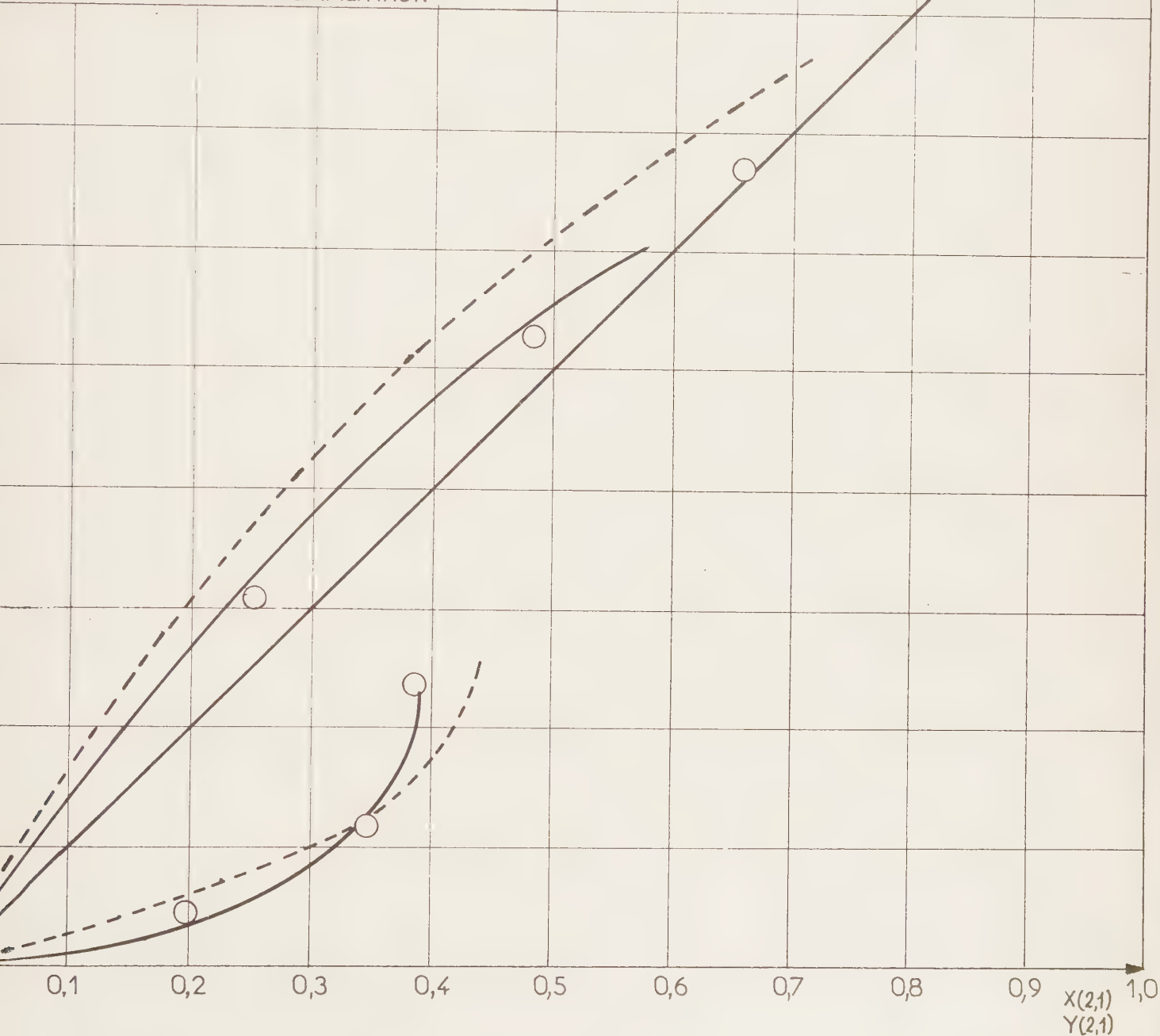
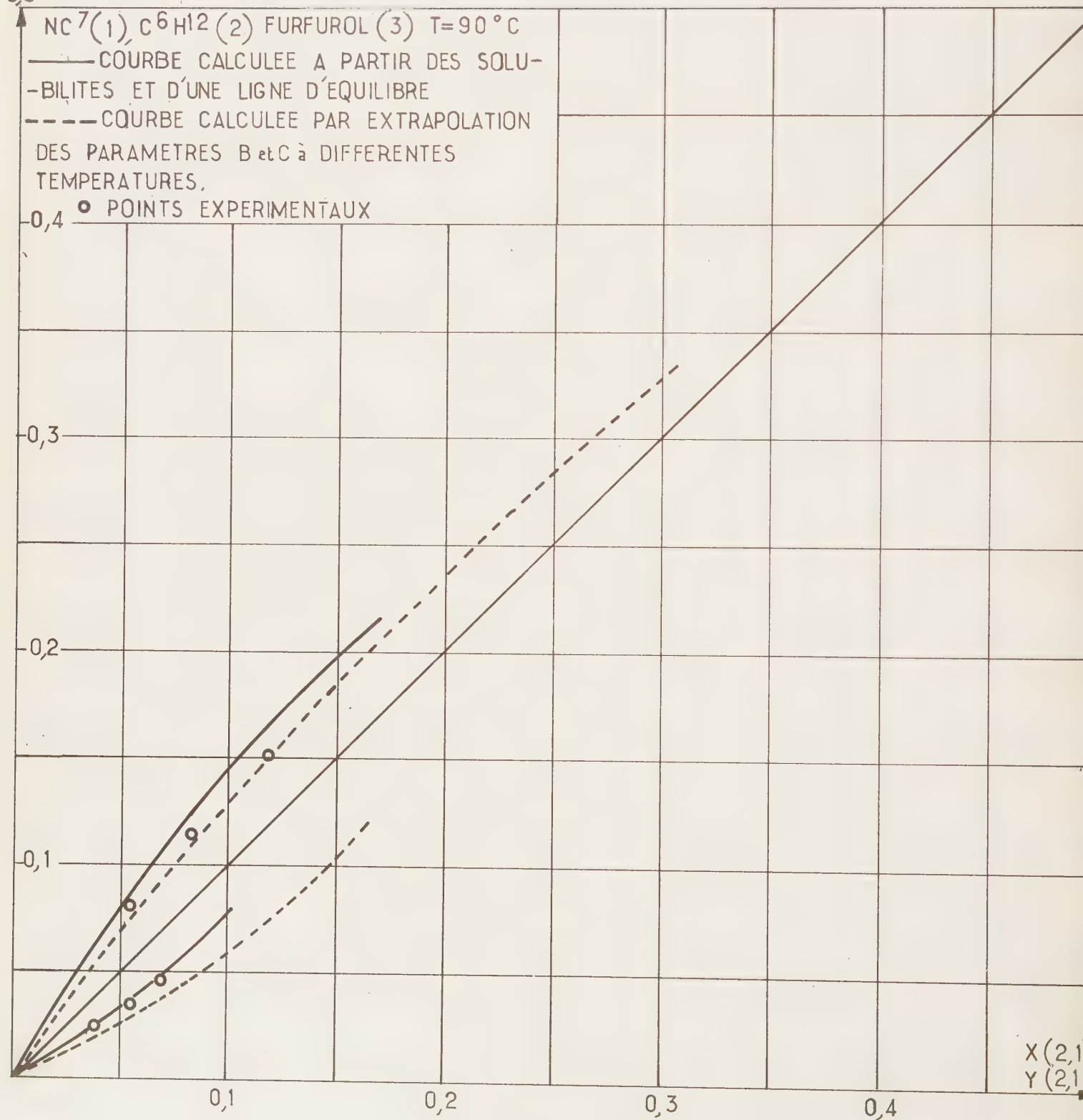


Fig. 49

$x(2,2)$
 $y(2,2)$



B I B L I O G R A P H I E

- (1) PRIGOGINE - DEFAY Thermodynamique Chimique - Editions Desoer (Liège) - (1950)
- (2) HILDEBRAND Solubility of non electrolytes - Reinhold Publishing Corporation (1950)
- (3) HILDEBRAND - SCOTT Regular Solutions - Prentice Hall Incorporation (1962)
- (4) HILDEBRAND Chem. Eng. Progr. Symp. Series N° 3, 48, 3 à 9
- (5) TREYBAL Liquid Liquid Extraction Chem. Eng. Series - 2ème édition (1963)
- (6) GUINOT Génie Chimique 85 N° 3, 94 et 95 (Mars 1961)
- (7) EDWINSTER Applied Hydrocarbons Thermodynamics - Gulf Publishing Cy - 277 et 278
- (8) BODIERG Thesis University of Michigan - Ann Arbor - Mich. (1959)
- (9) WOHL Trans. Am. Inst. Chem. Eng. - 4, 215 (1946)
- (10) REDLICH - KISTER IEC - 40, 345 (1948)
- (11) ELLIS - BOURNE A.I.Ch.E. Inter Symp. Series - 89 (1960)
- (12) SCHUBERTZ Zeit Phys. Chemie 222 Band HEFT 1/2 - 87, 101 (1963)
- (13) PRAUSNITZ - SHAM Chem. Eng. Science - XVIII N° 4, 244 à 246 (1963)
- (14) PIEROTTI - DEAL - DERR IEC - 51, 95 (1959)
- (15) BEARE - Mc VICAR - FERGUSON J. Phys. Chem. - 34, 1310 (1930)
- (16) RIFAI Thèse - Université de Paris - Revue de l'Institut Français du Pétrole - 17
N° 7/8, 9, 10 (1962)
- (17) JONES - SCHOENBURN IEC - 35, 666 (1943)
- (18) OTHMER - SERRANO IEC - 41 N° 5, 1030 à 1032 (1949)
- (19) RAO Chem. Eng. Science - 7, 102 à 110 (1957)
- (20) DANDLIKER - TRUMPLER Chem. Eng. Science - 5, 193 à 197 (1956)
- (21) BERNDT et LYNCH JACS - 66, 282 à 284 (1944)
- (22) KENTTAMERA - LINDBERG - NISSEMA - SUOMEN KEMISTELEHDI - B 33, 189 à 192 (1960)
- (23) TREYBAL - WEBER - DALEY IEC - 38 N° 8, 817 à 821 (August 1946)

- (24) DOOLITTLE The Technology of Solvents and Plasticisers (D. Doty - Chap. 14)
- (25) PENNINGTON et MARWILL IEC - 45, 1371 (1953)
- (26) OTHMER - CHUDGAR - LEVY IEC - 44 N° 8, 1872 à 1874 (1952)
- (27) KYLE - LENG IEC - 57 N° 2, 43 (1965)
- (28) BRIAN IEC Fundamentals - 4 N° 1, ICI et ICI (Février 1965)
- (29) Mc AULIFFE Preprints - General Papers, Vol. Division of Petroleum Chemistry - 2 N° 3, 275 à 287 (1964)
- (30) TIMMERMANS Interscience Publishers Inc. New-York - 1, 2, 3, (1959)
- (31) Physical Properties of Physical Compounds, ACS, N° 16 et 22 (1959) et N° 29 (1961) Washington D.C.
- (32) DELORME Génie Chimique - 177 à 182
- (33) HOOT - AZARNOOSH Petroleum Refiner - 36 N° 5, 256 (1957)
- (34) Perry's Chemical Engineers Handbook - 4ème édition - Mc Graw Hill (1963)
- (35) REID et SEERWOOD - Mc Graw Hill (1953)
- (36) HUNTER et BROWN IEC - 39 N° 10, 1343 à 1345 (1947)
- (37) VARTERESSIAN et FENSKE IEC - 29 N° 3, 270 à 272 (1937)
- (38) HERBOLSHEIMER Thesis Penn. State College (Decembre 1942)
- (39) DURANDET Rapport Intérieur I.F.P. (21 Mai 1954)
- (40) TECHO Thesis - Georgia Institute of Technology (Juin 1961)
- (41) PEYTON - TEAGUE JACS - 65, 485 (1943)
- (42) STEPHEN Solubilities of Inorganic and Organic Compounds - 1 et 2, part. 2 Pergamon Press (1963)
- (43) KHARASCH N. Organic Sulfurs Compounds (1961)
- (44) HILDEBRAND J.J. Chem. Physics - 19, 1937 (1950)
- (45) LAUTIER - DURANDET - RAINEAULT - VIGUIER - Revue de l'I.F.P. - XX N° 1, 181 à 190 (Janvier 1965)
- (46) REINDERS et De VINDJER Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas - 66, 573 (1964)
- (47) Mc CANTS - JONES et HOPSON IEC - 45 N° 2, 454 à 456
- (48) VRIENS et MEDCALF IEC - 45, 1098 (1953)

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Dessalement de l'eau de mer
Échange de chaleur
dans les procédés de distillation et de cristallisation**

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 8 janvier 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. IMBS

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 4 janvier 1966

Le Doyen,

J. AUBRY

